

UNTERSUCHUNG DER AUSTAUSCHWECHSEL-
WIRKUNG DURCH ELEKTRON-SPIN-RESONANZ
AN LOKALISIERTEN MOMENTEN IN
La - METALL UND LaAl_2

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Freien Universität Berlin
Fachbereich Physik

vorgelegt von

Gerd Koopmann
aus Jevenstedt

1976

- Dezember 1975 -

UNTERSUCHUNG DER AUSTAUSCHWECHSEL-
WIRKUNG DURCH ELEKTRON-SPIN-RESONANZ
AN LOKALISIERTEN MOMENTEN IN
La - METALL UND LaAl_2

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Freien Universität Berlin
Fachbereich Physik

vorgelegt von

Gerd Koopmann
aus Jevenstedt

- Dezember 1975 -



1. Gutachter: Prof. Dr. S. Hüfner

2. Gutachter: Prof. Dr. K. Lüders

Tag der Promotion: 27.1.1976

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden ESR-Experimente am Gd und Eu in den supraleitenden Metallen La und LaAl_2 durchgeführt. Die beobachteten Änderungen im g-Faktor der Resonanz und in der Temperaturabhängigkeit der Linienbreite (a) mit der Änderung der Gd (Eu)-Konzentration, oder (b) durch Substitution des La durch Th als zusätzliche nichtmagnetische und Ce als zusätzliche magnetische Verunreinigung, werden interpretiert als Folge eines Resonanz-bottleneck in der Relaxation. Sie werden beschrieben im Rahmen der Theorie von Hasegawa. Daraus ergeben sich die Spin-Flip-Streuratens der Leitungselektronen, die Korringa-Relaxation und die Austauschpolarisation der Leitungselektronen als maximale g-Verschiebung. Aus den Austausch-Prozessen werden nach Bestimmung und Diskussion der Zustandsdichten $N(E_F)$ Austauschparameter J_{sf} abgeleitet.

Die durch das bottleneck-Verhalten der Systeme experimentell direkt bestimmbare Relaxationsrate von den Leitungselektronen zu den lokalisierten Momenten wird im Zusammenhang mit der Austauschpaarbrechung diskutiert. Hierfür wurden Messungen zur Bestimmung der Absenkung der Supraleitungssprungtemperatur an $\text{Gd}(\text{Eu}, \text{Ce}, \text{Th})\text{La}$ durchgeführt und im Rahmen der Abrikosov-Gorkov Theorie interpretiert.

Aus den Ergebnissen ergeben sich Aussagen über die Form der Wechselwirkung und die Art der beteiligten Kopplungsmechanismen.

Die Nähe des 4f-Niveaus im Eu und insbesondere im Ce führt zu einer schnellen Spin-Bahn-Relaxation des Leitungselektronen-Spins. Das Auftreten dieses Prozesses wird als Ursache für die Relaxationscharakteristik im La angenommen.

Die Ergebnisse für $\text{Gd}(\text{CeLa})$ ergeben außerdem, daß die magnetischen Eigenschaften vom CeLa entscheidend durch nächste Nachbar-Effekte beeinflusst werden.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545909_0066

INHALTSVERZEICHNIS

I.	Einleitung	1
1.	Wirtskristalle	2
2.	Theoretische Grundlagen	7
3.	Elektron-Spin Resonanz	20
II.	Problemstellung für diese Arbeit	32
III.	Überblick über bekannte Ergebnisse	35
IV.	Experimentelles	37
1.	Messungen	37
2.	Auswertung	41
3.	Probenpräparation	48
V.	Ergebnisse und Diskussion	69
1.	Gd(Eu) <u>La</u>	72
2.	Gd(Eu) <u>LaAl</u> ₂	94
	Diskussion	109
VI.	Ergebnisse und Diskussion	123
1.	Gd(<u>ThLa</u>)	123
2.	Gd(<u>CeLa</u>)	127
	Diskussion	135
VII.	Zusammenfassung der Ergebnisse	148
	Anhang Übersichtstabelle über bekannte Ergebnisse	151
	Literaturverzeichnis	153
	Lebenslauf	
	Verzeichnis der Abbildungen	-v-
	Verzeichnis der Tabellen	-viii-
	Verzeichnis der Symbole	-ix-

VERZEICHNIS DER ABBILDUNGEN

Seite

Abb. 1:	Elementarzelle der MgCu_2 -Struktur	4
Abb. 2:	Schematische Darstellung der Relaxationswege in $\text{Gd}(\text{Eu})\text{La}$ und $\text{Gd}(\text{Eu})\text{LaAl}_2$ mit zusätzlichen Verunreinigungen (Th und Ce)	31
Abb. 3:	Gemessene und berechnete Resonanzlinie einer 2000 ppm GdLa -Probe	44
Abb. 4:	Bedeutung der Parameter und Auswertung nach dem Verfahren von Peter et al.	45
Abb. 5:	Schnitt durch den Lichtbogenofen I	50
Abb. 6:	Schnitt durch den Lichtbogenofen II	51
Abb. 7:	Schema der Leitungsverbindungen der Schmelz- anlage und deren Bauteile	55
Abb. 8a:	Auswertung des normal-supraleitenden Phasen- übergangs und Definition des Sprungpunktes T_c	67
Abb. 8b:	Normal-supraleitender Phasenübergang vom fcc- und dhcp-La	68
Abb. 9:	Resonanzlinien (X-Band) von 1% $\text{Gd}:\text{La}$ und 880 ppm $\text{Gd}:\text{La}$ bei $T=45\text{ K}$	70
Abb. 10a:	Temperaturabhängigkeit der Linienbreite DH von $\text{Gd}_x\text{La}_{1-x}$	71
Abb. 10b:	Temperaturabhängigkeit der Linienbreite DH von $\text{Gd}_x\text{La}_{1-x}$	72

	Seite
Abb. 11: g-Faktor als Funktion der reziproken Gd-Konzentration von Gd_xLa_{1-x}	74
Abb. 12: Thermische Linienverbreiterung b als Funktion der reziproken Gd-Konzentration von Gd_xLa_{1-x}	75
Abb. 13: Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von fcc- und dhcp-La	79
Abb. 14: Konzentrationsabhängigkeit der Sprungtemperatur T_C von Gd_xLa_{1-x}	85
Abb. 15: g-Faktor als Funktion der reziproken Eu-Konzentration von Eu_xLa_{1-x}	87
Abb. 15a: Resonanzlinien (X-Band) von 1.5% Eu:La und 0.1% Eu:La bei $T=7.0$ K	88
Abb. 16: Konzentrationsabhängigkeit der Sprungtemperatur T_C von $Eu_xLa_{1-x}Al_2$	91
Abb. 17: g-Faktor als Funktion der reziproken Gd-Konzentration von $Gd_xLa_{1-x}Al_2$	98
Abb. 18: thermische Linienverbreiterung b als Funktion der reziproken Gd-Konzentration von $Gd_xLa_{1-x}Al_2$	99
Abb. 19: Konzentrationsabhängigkeit der Sprungtemperatur T_C für $Gd_xLa_{1-x}Al_2$	101
Abb. 20: g-Faktor als Funktion der reziproken Eu-Konzentration von $Eu_xLa_{1-x}Al_2$	103
Abb. 21: thermische Linienverbreiterung b als Funktion der reziproken Eu-Konzentration von $Eu_xLa_{1-x}Al_2$	104
Abb. 22: Konzentrationsabhängigkeit der Sprungtemperatur T_C für $Eu_xLa_{1-x}Al_2$	106

Abb. 23:	Resonanzlinien vom $\text{Gd}_{0.0065}\text{Th}_y\text{La}_{1-y}$	124
Abb. 24:	Temperaturabhängigkeit der Linienbreite DH von $\text{Gd}(\text{ThLa})$	125
Abb. 25:	thermische Linienverbreiterung b als Funktion der Th-Konzentration von $\text{Gd}(\text{ThLa})$	127
Abb. 26:	g -Faktor als Funktion der Th-Konzentration von $\text{Gd}(\text{ThLa})$	128
Abb. 27:	Leitungselektronen-Gitter-Relaxation e_L als Funktion der Th-Konzentration von $\text{Gd}(\text{ThLa})$	129
Abb. 28:	Temperaturabhängigkeit der Linienbreite DH von $\text{Gd}(\text{CeLa})$	131
Abb. 29:	Restlinienbreite a als Funktion der Ce-Kon- zentration in $\text{Gd}(\text{CeLa})$	132
Abb. 30:	thermische Linienverbreiterung b als Funktion der Ce-Konzentration von $\text{Gd}(\text{CeLa})$	133
Abb. 31:	g -Faktor als Funktion der Ce-Konzentration von $\text{Gd}(\text{CeLa})$	134
Abb. 32:	Konzentrationsabhängigkeit des Sprungpunktes T_C für $\text{Ce}_y\text{La}_{1-y}$	136
Abb. 33:	g -Faktor der Gd-Resonanz als Funktion der re- ziproken Gd-Konzentration x und der Th-Kon- zentration y von $\text{Gd}_x\text{Th}_y\text{La}_{1-x-y}$	139
Abb. 34:	Konzentrationsabhängigkeit des Sprungpunktes T_C von $\text{Gd}(\text{ThLa})$	140
Abb. 35:	Konzentrationsabhängigkeit des Sprungpunktes T_C von $\text{Gd}(\text{CeLa})$	147

VERZEICHNIS DER TABELLEN

Tab. I.1.	Überblick über bekannte ESR-Ergebnisse	151
Tab. I.2.	Überblick über bekannte ESR-Ergebnisse - Fortsetzung	152
Tab. II.	Überblick über die experimentellen Ergebnisse von $\text{Gd}\underline{\text{La}}$ und $\text{Eu}\underline{\text{La}}$	93
Tab. III.	Überblick über die experimentellen Ergebnisse von $\text{Gd}\underline{\text{LaAl}}_2$ und $\text{Eu}\underline{\text{LaAl}}_2$	108

VERZEICHNIS DER WICHTIGSTEN VERWENDETEN SYMBOLE

Θ	Debye-Temperatur
γ	überhöhte elektronische spezifische Wärme
γ_0	spezifische Wärme ohne enhancement
α	Elektron-Elektron-Kopplungskonstante
$K(\alpha)$	enhancement-Faktor
λ	Elektron-Phonon-Kopplungskonstante
k_B	Boltzmann-Konstante
μ_B	Bohrsches Magneton
$\bar{S}$	Verunreinigungs-Spin
$\bar{s}$	Leitungselektronen-Spin
$\vec{k}, \vec{k}'$	Wellenvektoren der Leitungselektronen vor bzw. nach der Streuung
J_{sf}	effektiver Austauschparameter
$J(\vec{k}, \vec{k}')$	Austausch, wellenvektorabhängig
$J(q)$	Austausch, abhängig vom Impulsübertrag
$J_{atm}(q)$	atomarer Austausch (Heisenberg) (> 0)
$J_{cm}(q)$	covalent-mixing-Austausch (< 0)
χ^{spin}	Paulisuszseptibilität der Leitungselektronen
T_c	supraleitende Phasenübergangstemperatur
$\Delta T_c / \Delta x$	konzentrationsabhängige Sprungpunktsabsenkung
ζ_{ei}^{AG}	Austauschrelaxationsrate (nach Theorie von Abrikosov und Gorkov)

E_F	Fermi-Energie
$N_O(E_F)$	"nackte" Zustandsdichte an der Fermikante
$N(E_F)$	überhöhte Zustandsdichte an der Fermikante
ΔH	Linienbreite der Resonanz
T	Temperatur
a	Restlinienbreite der Resonanz
$\zeta_{ei}, \zeta_{ei}^{ESR}$	Relaxationsrate von den Leitungselektronen zu den lokalisierten Momenten aus der ESR
$\zeta_{ei}^{s.o.}$	Streurate der Leitungselektronen an den lokalisierten Momenten durch Spin-Bahn-Kopplung
ζ_{eL}	Leitungselektronen-Gitter-Relaxationsrate
ζ_{ie}	Korringa-Relaxationsrate
b	thermische Linienverbreiterung
g	g -Faktor
Δg	g -Verschiebung gegen den Wert g_0 des freien ionischen Moments.

I. Einleitung

Ausgangspunkt für die Beschreibung der magnetischen Resonanzeigenschaften von lokalisierten magnetischen Momente in Metallen ist die Frage nach der Wechselwirkung in einem System aus zwei gekoppelten Spins.

Diese Wechselwirkung verursacht eine magnetische Polarisierung der Leitungselektronen des Metalls. Sie läßt sich durch eine Verschiebung des Resonanzfeldes gegen die Resonanz des wechselwirkungsfreien ionischen Moments beschreiben.

Für ein stark koppelndes Spin-System ist das statische und dynamische Verhalten wesentlich abhängig vom Verhältnis der Leitungselektronen-Gitter-Relaxationsrate zu der Rate, mit der die Leitungselektronen zum System der lokalisierten Momente zurückrelaxieren. Es kann ein 'bottleneck' in der Relaxation der Magnetisierung vom lokalisierten Spin-System über die Leitungselektronen ans Gitter beobachtet werden.

Im Fall des extremen bottleneck ist das Resonanzfeld unabhängig von der effektiven Wechselwirkung und wird durch den g -Wert des freien Ions g_0 beschrieben. Die Behandlung der Bewegungsgleichungen für das Zwei-Spin-System (1) ergeben Bedingungen (2), unter denen der 'bottleneck' aufgebrochen und der effektive Wechselwirkungsparameter experimentell bestimmt werden kann. Diese Situation ist auch verantwortlich für die Resonanzeigenschaften von $\text{Gd}(\text{Eu})\underline{\text{La}}$ und $\text{Gd}(\text{Eu})\underline{\text{LaAl}}_2$.

1. Die Wirtskristalle

(a) LaAl_2

Die intermetallische Verbindung LaAl_2 gehört zur Klasse der Laves-Phasen, mit der die am häufigsten vorkommenden stöchiometrischen Phasen bezeichnet werden. Es gehört zur Gruppe von Verbindungen mit der kubischen MgCu_2 -Struktur. Für ein Atomradienverhältnis der beteiligten Atome A und B von $r_A/r_B=1.225$ ist die Packungsdichte (unter der Annahme des Modells harter Kugeln) mit einer Raumerfüllung von $>70\%$ sehr hoch. Trotzdem sind für das ideale Radienverhältnis jeweils die A-A- und B-B-Abstände kleiner als die A-B-Abstände, so daß sich gleichartige Atome berühren.

Untersuchungen von Gschneidner (3) haben ergeben, daß sich die Atomradienverhältnisse in den Seltenen-Erd-Aluminium Verbindungen zwischen 1.1 und 1.47 bewegen ohne Einfluß auf die kubische Kristallstruktur. Für kleinere Radienverhältnisse als dem idealen Wert treten nur B-B-Kontakte und für größere Radienverhältnisse treten nur A-A-Kontakte auf. Als Hinweis auf das Vorhandensein des einen oder anderen Kontaktes interpretieren Joseph und Gschneidner (4) die Größe der Debye-Temperatur Θ der Laves-Phasen.

Liegt der Wert näher dem der Debye-Temperatur des reinen A-Metalls, berühren sich die A-Atome untereinander. Für B-B-Kontakt ergibt sich eine Debye-Temperatur näher dem Wert für das reine B-Metall.

Für LaAl_2 ergibt sich folgende Situation:

Debye-Temperatur Θ für	La	Al	LaAl_2
	142(4)K	428(5)K	352(5)K

Hungsberg und Gschneidner (5) ziehen aus diesen Daten den Schluß, daß die Gitterdynamik bei tiefen Temperaturen durch das Aluminium-Gitter kontrolliert wird, was von entscheidender Bedeutung für die Supraleitungseigenschaften von

LaAl_2 im Vergleich mit La ist, ebenso wie für die Abschätzung der Größe der Elektron-Phonon Kopplungskonstante.

LaAl_2 hat acht Formeleinheiten in der Elementarzelle, die in Abbildung 1 skizziert ist. Jedes La-Atom hat vier La- und zwölf Aluminium-Nachbarn (NN), und jedes Al-Atom hat sechs La- und sechs Al-NN. Die Gitterkonstante beträgt (6) $a=8.14\text{\AA}$. Es gehört zur Raumgruppe $\text{Fd}\overline{3}\text{m}-\text{O}_h^7$. Alle La-Gitterplätze sind kristallographisch äquivalent.

Für die elektronische spezifische Wärme γ wird ein im Vergleich zu den isostrukturellen Phasen YAl_2 und LuAl_2 (5) ungewöhnlich hoher Wert gefunden:

$$\text{LaAl}_2 \quad \gamma = 3.65 \text{ mJ/g.at.}\cdot\text{K}^2$$

Wegen der Beziehung zwischen γ und der Zustandsdichte an der Fermikante $N_0(E_F)$ deutet dies auf wesentliche Unterschiede in der Struktur der Fermifläche hin, die verantwortlich für die Supraleitung in LaAl_2 sein können, aber auch darauf, daß das La in dieser Verbindung einen dominierenden Beitrag zur ausgeprägten hohen Zustandsdichte leistet.

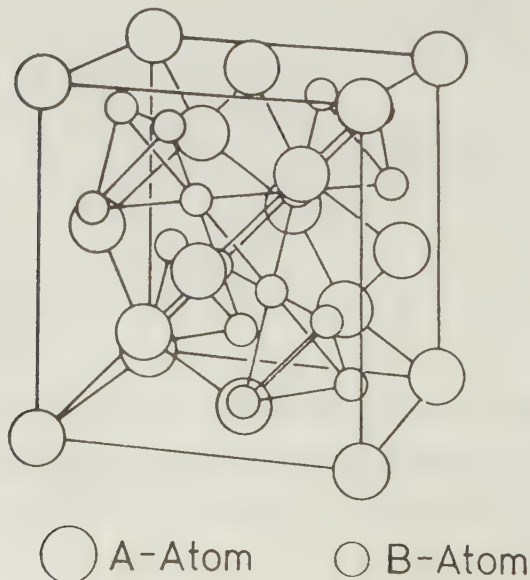
LaAl_2 ist unterhalb von $T_c=3.24$ (7,8) supraleitend. Hungsberg und Gschneidner folgend, ist LaAl_2 ein idealer BCS Supraleiter. Die Änderung der Wärmekapazität Δc in der Nähe der supraleitenden Übergangstemperatur T_c ist nach der B.C.S. Theorie $\frac{\Delta c}{\gamma T_c}=1.52$. Experimentell ergibt sich für LaAl_2 1.5.

Das kritische Magnetfeld H_{c2} , das die Supraleitung vollständig unterdrückt, beträgt zwischen 8 und 12kG (8) und ist empfindlich auf das Herstellungsverfahren.

Die Suszeptibilität von LaAl_2 wurde von Maple (9) zwischen 1.3K und 300K gemessen. Sie ist stark temperaturabhängig. Der Zimmertemperaturwert χ^{RT} liegt ~45% unter der Tieftemperatur-Suszeptibilität χ^{T} . ($\chi^{\text{RT}} \approx 84 \cdot 10^{-6} \text{ emu/Mol}$, $\chi^{\text{T}} \approx 150 \cdot 10^{-6} \text{ emu/Mol}$).

Die Struktur des LaAl_2 (C15) ist sehr komplex. Daher gibt es keine genauen theoretischen Modellrechnungen zur Leitungselektronenbandstruktur. Eine qualitative Aussage über den Charakter der Elektronen im Leitungsband geben die Bandstrukturrechnungen von Switendick (10) für LaAl_2 , YAl_2 und LuAl_2 . Er erhält unter der Voraussetzung einer signifikanten Beimischung von f-Charakter in die Leitungsbandwellenfunktion eine deutlich höhere Zustandsdichte $N_0(E_F)$ an der Fermikante als für YAl_2 und LuAl_2 (was nach den spezifischen Wärmemessungen zu erwarten ist). Die Beiträge zur totalen Zustandsdichte $N_0(E_F)$ von Elektronen mit s- und p-Charakter sind danach vergleichbar mit den Beiträgen von Elektronen mit d- und f-Charakter. Diese Anteile zur Zustandsdichte von schmalen d- und f-Bändern können für die starke Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität verantwortlich sein.

Abb. 1: Elementarzelle der MgCu_2 -Struktur (AB_2)



(b) La-Metall

La-Metall existiert in drei Modifikationen. Die kubisch raumzentrierte (bcc) Struktur ist meist nur in der Nähe des Schmelzpunktes stabil (11) und wird hier nicht weiter betrachtet.

Bei Zimmertemperatur und darunter bis zu tiefsten Temperaturen besitzt die stabile α -Phase doppelt hexagonale (dhcp) Struktur ("Lanthan-Struktur") im Gegensatz zum einfach hexagonalen Gitter der verwandten Elemente Sc, Y und Lu. Oberhalb von 300°C geht das La in die kubisch flächenzentrierte (fcc) Modifikation (β -Phase) über, die unter geeigneten Bedingungen (12) auch bei tiefen Temperaturen metastabil erhalten bleiben kann.

Die Gitterkonstanten betragen (13) bei Zimmertemperatur:

α -La (dhcp)	$a = 3.755 \text{ \AA}$
	$c = 12.024 \text{ \AA}$
β -La (fcc)	$a = 5.305 \text{ \AA}$

Johnson und Finnemore (14) finden für α -La für $T \rightarrow 0$ einen größeren Wert für die Debye-Temperatur ($\theta = 152 \text{ K}$) als für β -La ($\theta = 140 \text{ K}$). Für Zimmertemperatur gibt Gschneidner (15) $\theta = 159 \text{ K}$ für β -La (fcc) an.

Die elektronische Spezifische Wärme γ wurde von Johnson und Finnemore (14) gemessen:

γ in $\text{mJ/Mol} \cdot \text{K}^2$	für dhcp La	fcc La
	9.4 ± 0.1	11.5 ± 0.3

La ist der erste und einzige Supraleiter unter den Seltenen Erden. Hexagonales La wird je nach Restverunreinigung zwischen 4.87K (14) und 5.0K (16) supraleitend, kubisches fcc-La bei 6.0K (14). Das kritische Magnetfeld H_{c2} beträgt für das kubische La (13) $\sim 1100G$. Allerdings findet Berman (17), daß ein Feld von 10 kG nicht ausreicht, um die Supraleitung unter 2.5 K voll zu unterdrücken.

Baer und Busch (18) finden durch XPS-Untersuchungen am La eine intensive Linie dicht unter der Fermi-Kante und schreiben diese den d-Zuständen des Leitungsbandes zu. Myron und Liu (19) haben Bandstrukturechnungen für La durchgeführt, deren Ergebnisse für die Zustandsdichte-Funktion $N(E)$ in der Nähe der Fermi-Kante E_F gut durch die XPS-Messungen bestätigt werden. Allerdings geben die Autoren keine Hinweise darauf, welche Leitungsbandwellenfunktionen (s-, d- oder f-Charakter) zur totalen Zustandsdichte beitragen.

2. Theoretische Grundlagen

Die Wechselwirkungen zwischen den Leitungselektronen und magnetischen Verunreinigungszuständen in einem Metall haben einen entscheidenden Einfluß auf die makroskopischen Eigenschaften der magnetisch verdünnten Legierungen ebenso wie auf das mikroskopische lokale Verhalten der Verunreinigungszustände selbst. Die Untersuchung der Absenkung der supraleitenden Sprungtemperatur T_c vom La durch die Seltenen Erden (20) ergab eine Korrelation der Sprungpunktabsenkung mit dem Spin der Seltenen-Erd-Verunreinigung und führte Herring (21), Suhl und Matthias (21) darauf, die Austauschwechselwirkung als verantwortliche Wechselwirkung anzusehen.

Die experimentelle und theoretische Untersuchung dieser Wechselwirkung erfordert die Kenntnis von den elektronischen Zuständen oder, im einfachsten Modell, die Kenntnis der Zustandsdichte an der Fermikante $N_0(E_F)$. Das meist zugrunde gelegte Modell des freien Elektronengases (36) muß dann versagen, wenn Elektron-Elektron- und Elektron-Phonon-Wechselwirkung, wie im Fall von La und LaAl_2 , die makroskopischen Phänomene wie spezifische Wärme und Suszeptibilität, die mit der Zustandsdichte korreliert sind, entscheidend beeinflussen.

Im folgenden soll daher auf diese Punkte, soweit sie wesentlich für diese Arbeit sind, kurz eingegangen werden.

Die Austausch-Wechselwirkung

Die Wechselwirkung zwischen einem lokalisierten Moment mit Spin $\bar{S}$ und den Leitungselektronen mit Spin $\bar{s}$ wird im allgemeinen phänomenologisch durch einen Austausch-Hamiltonoperator beschrieben:

$$H_{\text{exch}}^{\text{op}} = -J_{\text{sf}} \cdot \bar{S} \cdot \bar{s} \quad (1)$$

mit J_{sf} als effektivem Austauschparameter. Diese Beschreibungsform beinhaltet die Forderung, daß die elektronische Konfiguration des isolierten lokalen Moments getrennt betrachtet werden kann vom Leitungselektronensystem, d.h. der lokalisierte Zustand sollte in erster Näherung vernachlässigbar gering mit den Leitungselektronenzuständen überlappen.

Der Austauschparameter J_{sf} wird von den Eigenschaften der Fermi-Fläche direkt abhängen. Das erfordert eine genaue Behandlung der $\bar{k}$ und $\bar{k}'$ Abhängigkeit von J ; $\bar{k}$ und $\bar{k}'$ sind die Wellenvektoren des Leitungselektrons vor bzw. nach der Streuung am 4f-Spin. Kasuya (22) und Yosida (23) haben die Polarisierung der Leitungselektronen durch die Austauschwechselwirkung mit Störungsrechnung untersucht bei Annahme einer sphärischen Fermi-Fläche. Danach ist das Austauschintegral $J(\bar{k}, \bar{k}')$ entweder

a) unabhängig von $\bar{k}$ und $\bar{k}'$,

$$J(\bar{k}, \bar{k}') = J_{\text{sf}} = \text{const.} \quad (2)$$

Das bedeutet eine punktförmige Wechselwirkung am Ort des lokalisierten Moments.

Oder

b) nur vom Impulsübertrag $|\vec{k}-\vec{k}'| = |\vec{q}|$

abhängig

$$J(|\vec{k}-\vec{k}'|) = J(q) \quad (3)$$

Die Rechnungen ergeben explizite Ausdrücke für $J(q)$ und für die verallgemeinerte Suszeptibilitätsfunktion der Leitungselektronen $\chi(q)$, allerdings ohne Berücksichtigung von

- (a) Austauschkräften innerhalb des Leitungselektronenbandes und
- (b) Korrelationseffekten.

In erster Näherung werden die Wechselwirkungsbeiträge (a) durch Überhöhungsfaktoren (enhancement) beschrieben und (b) als klein gegen (a) vernachlässigt. Weiterhin ist der Austausch in der angegebenen Form isotrop und vernachlässigt eine Bahndrehimpulsabhängigkeit von J , die für Metalle mit komplizierten Leitungsbandstrukturen wie La und LaAl_2 eine Rolle spielen kann.

Nach Yosida (23) sind die Beiträge für $\vec{k}=\vec{k}'$ ($\vec{q}=0$), summiert über alle Vektoren der Fermioberfläche, verantwortlich für den mittleren Erwartungswert der Spindichte $\langle S_z \rangle$ der Leitungselektronen, während die Beiträge $\vec{k} \neq \vec{k}'$ Mischungen zwischen Zuständen oberhalb und unterhalb der Fermienergie einschließen. Die Wechselwirkung ist nicht mehr punktförmig.

Die Streutheorie geht von der Darstellung einer ebenen Welle durch Überlagerung stehender Kugelwellen aus, d.h. durch Entwicklung nach Zuständen mit verschiedenen Drehimpulsen L , bezogen auf den Koordinatenursprung, der im Streuzentrum liegt. Die für diskrete Zustände gebräuchliche Symbolisierung der Terme (s,p,d...) wird auf die Partialwellenkomponenten übertragen, bedeutet aber in diesem Sinne nicht allgemein die Beschreibung von Partialquerschnitten σ_L von Komponenten, die aus einem diskreten atomaren L -Zustand hervorgegangen sind.

Analog beschreiben Watson, Freeman und Koide (24) den Austausch in Termen der Wechselwirkung zwischen einem lokalisierten 4f-Elektron mit den verschiedenen Partialwellen-Komponenten der Leitungselektronen

$$Y(\bar{k}, \bar{k}') = \sum_L (2L+1) P_L(\cos \Theta) J^{(L)}(|\bar{k}|, |\bar{k}'|) \quad (4)$$

Θ ist der Winkel zwischen $\bar{k}$ und $\bar{k}'$, $J^{(L)}(|\bar{k}|, |\bar{k}'|)$ hängt nur von den Beträgen von $\bar{k}$ und $\bar{k}'$ ab und beschreibt den Austausch der L -ten Partialwellen-Komponente. P_L ist das Legendre-Polynom, der Index L steht wieder für die L -te Partialwelle. Für $\bar{k}$ und $\bar{k}'$ auf der Fermi-Fläche ($|\bar{k}|, |\bar{k}'| = k_F$) ist dann

$$J^{(L)}(|\bar{k}|, |\bar{k}'|) = J^{(L)}(k_F, k_F) = J^{(L)}(q) \quad (5)$$

Es gilt nach (24):

$$J^{(0)}(q) > J^{(1)}(q) > J^{(2)}(q) > J^{(3)}(q) \quad (6)$$

(Wegen starker Konvergenz kann die Entwicklung meist nach $L=3$ abgebrochen werden).

Für den effektiven Austausch $J_{sf}(q)$ ist neben dem gewöhnlichen Heisenberg-Austausch ($J_{atm} > 0$) noch ein negativer Beitrag durch Überlappen der 4f-Wellenfunktion mit den Komponenten der Leitungselektronen zu berücksichtigen

$$J^{(L)}(q) = J_{atm}^{(L)}(q) + J_{cm}^{(L)}(q) \quad (7)$$

$J_{cm}^{(L)}$ enthält nur Terme mit ungeradem L und kann bei $L=1$ (L = Bahnmoment der beteiligten Elektronen) abgebrochen werden (25). J_{cm} ist durch die Schrieffer-Wolff-Transformation (26) gegeben zu

$$J_{cm} \sim \frac{\langle V_{kf}^2 \rangle \cdot U}{E_f (E_f + U)} \quad (8)$$

V_{kf} ist das Matrixelement, das lokale Zustände mischt mit Leitungsbandzuständen, E_f ist der Energieabstand des lokalen 4f-Niveaus von der Fermikante, und U ist die intraatomare Coulomb-Abstoßung. Für Gd-Metall mit seinem tief unterhalb des 5d-6s-Leitungsbandes liegenden 4f-Zustand ($\geq 8.6\text{eV}$ unter E_F (27)) ist U und V_{kf}^2 klein

gegen E_F , so daß negative Anteile zu J_{sf} sicher verschwindend gering sind und der atomare Austausch ($J_{sf} > 0$) dominiert. Für Eu wird angenommen, daß der atomare Austausch überwiegt, eventuell jedoch wegen des geringeren Abstandes des 4f-Niveaus von der Fermi-Kante negative J_{cm} zum effektiven J_{sf} beitragen können. Für Ce-Verunreinigungszustände ist U jedoch sehr viel größer als E_F , und E_f ist vergleichbar mit V_{kf} (28), so daß der negative Beitrag zu J_{sf} überwiegen kann.

Zusammengefaßt gilt damit für die Entwicklung nach Watson (24):

$$J_{sf}(q) = \sum_L (2L+1) P_L(\cos\theta) \left\{ J_{afm}^{(L)}(q) + J_{cm}^{(L)}(q) \right\} \quad (9)$$

Anzumerken ist noch, daß $J_{cm}^{(L)}$ für s-Elektronen verschwindet und nur für Leitungselektronen mit d- und f-Charakter einen endlichen negativen Beitrag ergibt.

Supraleitung

Die Absenkung der supraleitenden Übergangstemperatur T_C von La (18) und $LaAl_2$ (9) durch die Seltenen-Erden wird im verdünnten Grenzfall durch die klassische Theorie der Supraleitung magnetisch verdünnter Legierungen von Abrikosov und Gorkov (30) beschrieben.

Randbedingungen für den Ansatz der Theorie sind:

- a) statistische Verteilung der magnetischen Verunreinigungen
- b) keine Korrelationen zwischen den Momenten
- c) definierter lokalisierter Spin
- d) die Austauschstreuung der Leitungselektronen an den magnetischen Verunreinigungen kann beschrieben werden in erster Bornscher Näherung.

Die inverse Lebenszeit des Paarzustandes $1/\tau$ oder der Paarbrechungsparameter α , durch den das System Supraleiter- paramagnetische Verunreinigung charakterisiert ist, ist gegeben durch

$$\alpha = \frac{1}{\tau} = \frac{x}{4\hbar} N_c(E_F) \langle \int_{S_F}^2 (q) \rangle S(S+1) \quad (10)$$

mit x = Konzentration der Verunreinigung.

Die Theorie beschreibt einen Übergang zweiter Ordnung in die supraleitende Phase und eine Absenkung der Sprungtemperatur T_c als Funktion des Paarbrechungsparameters α durch:

$$\ln\left(\frac{T_c}{T_{c0}}\right) = \gamma\left(\frac{1}{2}\right) - \gamma\left(\frac{1}{2} + \frac{0,14\alpha}{\alpha_{cr}} \frac{T_{c0}}{T_c}\right) \quad (11)$$

T_{c0} ist der Sprungpunkt des reinen Wirtes ($x=0$), $\alpha_{cr} = k_B T_{c0} / \gamma^4 \hbar$ mit γ = Euler-Konstante, α_{cr} gehört zu $T_c=0$, γ ist die Digamma-Funktion. Dieser Ausdruck hat für $x \rightarrow 0$ die lineare asymptotische Form

$$T_c / T_{c0} = 1 - 0.691 \cdot \alpha / \alpha_{cr} \quad (12)$$

Da α nicht von der Temperatur und vom äußeren Feld H abhängt, kann dieser Parameter durch die Verunreinigungskonzentration x ersetzt werden, also ist $\alpha / \alpha_{cr} = x / x_{cr}$

Für die T_c -Absenkung ergibt sich dann explizit (im verdünnten Grenzfall):

$$\Delta T_c = T_{c0} - T_c = \frac{\pi^2}{8k_B} x N_0(E_F) \langle J_{sf}^2(q) \rangle S(S+1) \quad (13)$$

und wenn als Paarbrechungsparameter δ_{ei}^{AG} eingeführt wird:

$$\alpha \sim \delta_{ei}^{AG} = \frac{2\pi}{3\hbar} N_0(E_F) \langle J_{sf}^2(q) \rangle S(S+1) \cdot x \quad (14)$$

folgt daraus:

$$\Delta T_c / \Delta x = \frac{3\hbar\pi}{16k_B} \cdot \Delta \delta_{ei}^{AG} / \Delta x \quad (15)$$

Diese Form erlaubt einen direkten Vergleich des Paarbrechungsparameters δ_{ei}^{AG} mit dem Relaxations-Parameter δ_{ei}^{ESR} , der später eingeführt wird (Kap. I.3).

Vernachlässigt sind in der Abrikosov-Gorkov Theorie (A-G-Theorie), Effekte zu δ_{ei}^{AG} höherer Ordnung in J_{sf} als J_{sf}^2 . Insbesondere für $J_{sf} < 0$ können diese Beträge zu einer Temperaturabhängigkeit des Paarbrechungsparameters führen (31).

Müller-Hartmann und Zittartz (32) ebenso wie Zuckermann (33) zeigen, daß die T_c -Absenkung empfindlich von

$$\tau = \ln(T_K / T_{co}) \quad (16)$$

mit
$$T_K \sim T_F \cdot \exp(-1/N_0(E_F)|J_{sf}|) \quad (17)$$

abhängt, wenn der Kondo-Effekt berücksichtigt wird und T_K die Kondo-Temperatur ist.

Für CeLa und CeLaAl₂ mit $T_K < T_{co}$ wird danach nur eine schwache Temperaturabhängigkeit der Austauschstreuung zu erwarten sein.

Effekte durch andere Paarbrechungsmechanismen wie

- (a) Impuls-Paarbrechung durch das Eindringen des äußeren Feldes und
- (b) Pauli- oder Austauschbrechung durch die Spin-Polarisation der Leitungselektronen (34)

sind in den Systemen La und LaAl₂, verdünnt mit magnetischen Verunreinigungen, nicht beobachtet worden.

Für die Interpretation der Elektronen-Spin-Resonanz-Messungen hat die Zustandsdichte $N_0(E_F)$ an der Fermi-Kante eine entscheidende Bedeutung. Sowohl die elektronische spezifische Wärme γ als auch die Spin-Suszeptibilität χ^{spin} des Systems der Leitungselektronen des Wirtes ist mit $N_0(E_F)$ korreliert.

Spezifische Wärme γ

Der Zusammenhang zwischen der Zustandsdichte $N(E_F)$ und der spezifischen Wärme für eine sphärische Fermifläche ist gegeben durch (21)

$$N(E_F) = \frac{3\gamma}{2\pi^2 k_B^2} \quad (18)$$

Das Modell des freien Elektronengases behandelt jedes Elektron wie ein unabhängiges Teilchen. Für Übergangsmetalle mit einer starken Elektron-Elektron und Elektron-Phonon-Wechselwirkung ist diese Näherung nicht mehr brauchbar.

Auf der Grundlage des Modells stark gekoppelter Supraleiter unter Berücksichtigung der Elektron-Elektron und Elektron-Phonon-Wechselwirkung findet McMillan (35) eine effektive Elektron-Phonon-Kopplungskonstante λ , wobei als Näherung über die Phononenenergie ω_{ph} gemittelt wird:

$$\lambda = \frac{1.04 + \mu^2 \ln(\theta/1.45 T_c)}{(1 - 0.62\mu^2) \ln(\theta/1.45 T_c) - 1.04} \quad (19)$$

$\mu = 0.13$ ist bei McMillan definiert, θ ist die Debye-Temperatur, die für die mittlere Phononenfrequenz eingesetzt wird.

Mit dieser Korrektur kann die Band-Struktur-Zustandsdichte $N_o(E_F)$ bestimmt werden nach

$$N_o(E_F) = \frac{3\gamma}{2\pi^2 k_B^2 (1 + \lambda)} \quad (20)$$

oder wenn γ in (mJ/Mol·K²) angegeben ist:

$$N_o(E_F) \cdot (1 + \lambda) = 0.2122 \cdot \gamma / \text{mJ/Mol} \cdot \text{K}^2 \quad (21)$$

Mit der auf diese Weise bestimmten reinen, über die Band-Struktur an der Fermi-Kante gemittelten, Zustandsdichte $N_o(E_F)$ kann aus der Pauli-Spinsuszeptibilität χ^{spin} der Leitungselektronen die Elektron-Elektron-Kopplungskonstante abgeschätzt werden.

Suszeptibilität

Die Coulomb- und Austauschkräfte, die zwischen den Ladungen auftreten, werden im Modell (36), (37), (38) durch ein Wechselwirkungspotential beschrieben, das über die Lindhardsche Näherung für die dielektrische Funktion (22) berechnet werden kann. Die Suszeptibilität für das wechselwirkende Elektronengas erscheint dann verstärkt und kann nach Moriya (39) in der Form

$$\chi^{spin}(q, \omega) = \frac{\chi_o^{spin}(q, \omega)}{1 - V^*(q) \chi_o^{spin}(q, \omega)} \quad (22)$$

angegeben werden. $\chi_o^{spin}(q, \omega)$ ist die nichtverstärkte Pauli-suszeptibilität und $V^*(q)$ das von der Wellenzahlvektordifferenz abhängige Wechselwirkungspotential. Nach Kasuya (22) wird das enhancement groß für $q \rightarrow 0$ und klein für $q \rightarrow \infty$ (bei $\omega = 0$). Für $q=0$ wird der enhancement-Faktor durch den Stoner-Faktor (40)

$$\frac{1}{(1 - V(0) N_o(E_F))} = \frac{1}{1 - \alpha} \quad (23)$$

ersetzt mit α als effektive Elektron-Elektron-Kopplungskonstante.

α kann dann bestimmt werden durch

$$3 \left(\mu_B / k_B T \right)^2 \chi_o = \chi_{exp}^{spin} (1 - \alpha) \quad (24)$$

mit χ_{exp}^{spin} als experimentellem Wert für die Pauli-Suszeptibilität.

Schneidet die Fermi-Kante ein schmales Band (d- oder f-Charakter), so führt dies zu einer Temperaturabhängigkeit, die durch (41), (42), (43)

$$\chi^{spin}(T) = 2\mu_B^2 N(E_F) \left[1 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left(\frac{d^2 N(E)}{dE^2} \right)_{E_F} \right] \quad (25)$$

beschrieben wird. Im Tieftemperaturbereich kann $N(E)$ entwickelt werden in Ordnungen von $E - E_F$, so daß

$$\chi^{spin}(T) = 2\mu_B^2 N_o(E_F) + \frac{\pi^2}{3} \mu_B^2 \left[N_o''(E_F) - \frac{N_o'(E_F)^2}{N_o(E_F)} \right] (k_B T)^2 \quad (26)$$

Der erste Summand beschreibt die temperaturunabhängige Pauli-Suszeptibilität. Eine Abnahme der Suszeptibilität mit steigender Temperatur $d/dT < 0$ wird beobachtet, wenn $N''(E_F)$ den Term mit $N'(E_F)$ überschreitet. Das ist dann der Fall, wenn die Fermi-Energie das schmale Band auf einer Flanke schneidet. Mit zunehmender Temperatur wird das schmale Band entvölkert, d.h. $N'(E_F)$ verringert und $N''(E_F)$ vergrößert.

La und LaAl_2 zeigen eine Temperaturabhängigkeit, für die diese Situation zutrifft. Bestätigt wird dies durch die theoretischen und experimentellen Untersuchungen zur Bandstruktur (siehe Kap. I.1.). Das bedeutet auch, daß für die Bestimmung des enhancement-Faktors der Tieftemperaturwert für die Spinsuszeptibilität entscheidend ist.

3. Elektron-Spin-Resonanz

Die theoretischen Grundlagen zur Elektron-Spin-Resonanz in magnetisch verdünnten Legierungen und die damit verbundenen Probleme sind in theoretischen Arbeiten (1), (23) und einer Reihe von Übersichtsartikeln (44) behandelt worden. Im folgenden werden daher nur einige Grundzüge dargestellt, die den Bezug zwischen den für diese Arbeit wichtigen experimentellen Größen und den Modellparametern herstellen.

g-Verschiebung

Die Polarisierung der Leitungselektronen durch die Austauschkopplung an das lokalisierte Moment mit dem Spin $\bar{S}$ ist Ursache für die Verschiebung des Resonanzfeldes des magnetischen Verunreinigungsions gegen die Resonanz in ionischer Umgebung. Für ein Seltenes-Erd-Ion mit einem S-Grundzustand im äußeren Magnetfeld $\bar{H}$ läßt sich der Wechselwirkungs-Hamiltonoperator für das gekoppelte System aus Verunreinigungsion und Leitungselektronen als Summe von Zeeman-, Austausch- und Kristallfeldoperator schreiben

$$H_{\text{eff}}^{\text{op}} = H_{\text{Zeeman}}^{\text{op}} + H_{\text{exch}}^{\text{op}} + H_{\text{C.F.}}^{\text{op}} \quad (27)$$

Die Experimente der vorliegenden Arbeit zeigen ein Einlinien-Spektrum, d.h. die Kristallfeldwechselwirkung ist schwach und die Feinstrukturlinien fallen zusammen. Daher wird für die folgende Betrachtung die Kristallfeldwechselwirkung vernachlässigt.

$$\text{Mit } H_{\text{Zeeman}}^{\text{op}} = -g_s \cdot B \cdot \vec{H} \cdot \vec{S} \quad (28)$$

$$\text{und } H_{\text{exch}}^{\text{op}} = -J_{sf} \cdot \vec{S} \cdot \vec{s} \quad (29)$$

ergeben sich die Energieeigenwerte des Wechselwirkungsoperators $H_{\text{eff}}^{\text{op}}$ und damit die Resonanzfrequenz in erster Näherung zu

$$|\hbar\omega| = (g_s \mu_B H_z + J_{sf} \frac{1}{N_c} \langle \sigma_z \rangle) S_z \quad (30)$$

mit $\langle \sigma_z \rangle$ als Erwartungswert der elektronischen Spindichte am Ort des lokalisierten Moments, das äußere Feld H_z legt die Quantisierungsachse fest, und N_c ist die Loschmidt-Zahl. Mit der Leitungselektronenssuszeptibilität χ^{spin} und dem Landéschen g-Wert für die Leitungselektronen g_e erhält man aus (30):

$$|\hbar\omega| = (g_s + \frac{\chi^{\text{spin}}}{g_e \mu_B^2 N_c} J_{sf}) \mu_B \cdot S_z \cdot H_z \quad (31)$$

Damit läßt sich der Einfluß der Austausch-Wechselwirkung als Verschiebung Δg des g-Faktors des lokalisierten Ions g_s interpretieren

$$\Delta g = \frac{\chi^{\text{spin}}}{g_e \mu_B^2 N_c} J_{sf} \quad (32)$$

Mit $\chi^{\text{spin}} = g_e \cdot N_o \cdot \mu_B^2 \cdot N_o(E_F) / 1 - \alpha$

vereinfacht sich der Ausdruck (32) zu

$$g = J_{sf} \cdot N_o(E_F) / 1 - \alpha \quad (33)$$

Linienbreite

Die Austauschwechselwirkung zwischen den lokalisierten Momenten und den Leitungselektronen bestimmt auch die Dynamik des gekoppelten Systems. Die Magnetisierung der Verunreinigungsspins relaxiert über die Leitungselektronen an das Gitter als Wärmebad. Im isothermen Gleichgewicht zwischen Leitungselektronen und Gitter ergibt sich in Analogie zur NMR nach Korringa (45) eine temperaturabhängige Relaxationsrate δ_{ie}

$$\delta_{ie} = \frac{\pi}{\hbar} N_o^2(E_F) \langle J_{sf}^2(q) \rangle k_B T \quad (34)$$

$\langle \rangle$ bedeutet hier die Mittelung über die Fermifläche.

Zwei Punkte sind von grundsätzlicher Bedeutung für die Interpretation dieser Rate in Verbindung mit dem Austauschparameter:

- a) Die Rate ist der Wahrscheinlichkeit eines Übergangs von einem Zeeman-Niveau $S_z = M$ zu einem Niveau $S_z = M+1$ proportional. Dieser Übergang ist aufgrund der Kopplung verbunden mit der Streuung eines Leitungselektrons aus dem Zustand $\bar{K}_\uparrow(\bar{K}_\downarrow)$ in den Zustand $\bar{K}'_\uparrow(\bar{K}'_\downarrow)$. Die Übergangsrate ist dann gegeben durch Summation über alle besetzten und unbesetzten Zustände an der Fermi-

Kante. Damit kann das Austauschintegral wellenvektordifferenz-
abhängig sein, was im allgemeinen durch Abweichungen von der
Korringa-Relation

$$b_K / \Delta g^2 = \frac{k_B \pi}{g \mu_B} \quad (35)$$

gezeigt wird, da zur g-Verschiebung nur J_{sf} ($q=0$) beiträgt.
 b_K ist die thermische Linienverbreiterung

$$b_K = \frac{\hbar}{g \mu_B} \delta_{ie} T^{-1} \quad (36)$$

- b) Die Partialwellenentwicklung (24) (siehe Seite 12) des Austauschwechselwirkungsparameters J_{sf} setzt voraus, daß die verschiedenen positiven Beiträge (Heisenberg-Austausch) und negativen Beiträge (interband-mixing) theoretisch und experimentell relativ sicher abgeschätzt werden können. Die Winkelabhängigkeit von J_{sf} (29), die aus dem Entwicklungsansatz resultiert; bleibt in erster Näherung unberücksichtigt. Ebenso soll angenommen werden, daß für Gd interband-mixing Beiträge $J_{cm}^{(L)}$ vernachlässigbar sind. Für die Interpretation der Relaxationsrate δ_{ie} würde dann gelten:

$$\begin{aligned} (J_{sf} N(E_F))^2 = & N_s^2(E_F) J^{(0)2}(q) + 3 N_p^2(E_F) J^{(1)2}(q) + \\ & + 5 N_d^2(E_F) J^{(2)2}(q) + 7 N_f^2(E_F) J^{(3)2}(q) \end{aligned}$$

Ebenso ergäbe sich für die g-Verschiebung

$$\begin{aligned} \Delta g = N(E_F) \cdot J_{sf} = & N_s(E_F) J^{(0)}(q) + 3 N_p(E_F) J^{(1)}(q) + \\ & + 5 N_d(E_F) J^{(2)}(q) + 7 N_f(E_F) J^{(3)}(q) \end{aligned}$$

Die Zustandsdichte $N_L(E_F)$ für jede Komponente L der Leitungsbandwellenfunktion muß also bekannt sein.

Geht man davon aus, daß sich die Leitungsbandwellenfunktion als Summe von Wellenfunktionen mit s-, p-, d- und f-Charakter darstellen lassen,

$$\psi_e = a_s \psi_s + a_p \psi_p + a_d \psi_d + a_f \psi_f$$

dann ist es möglich, die Gewichtungsfaktoren a_L mit den entsprechenden Zustandsdichten $N_L(E_F)$ auf der Fermi-Fläche zu korrelieren. Folgt man Watson und Freeman (79), dann kann man schreiben

$$J_{sf}(q) = \sum_L a_L^2 J_L^{(L)}(q)$$

mit

$$J_L^{(L)}(q) = \sum_L (2L+1) P_L(\cos \Theta) J_L^{(L)}(q)$$

und erhält in einfacher Weise

$$a_L^2 = \frac{N_L(E_F)}{N(E_F)}$$

Für das enhancement der einzelnen Beiträge $N_L(E_F)$ kann jedoch keine Abschätzung gefunden werden, ebenso wie eine eindeutige Bestimmung der q -Abhängigkeit. Eine Interpretation auf dieser Grundlage ist daher eingeschränkt durch die Näherung einer über die Leitungsbandstruktur an der Fermi-Kante gemittelten Zustandsdichte $N_0(E_F)$.

Darin liegt die Begründung für die Annahme in dieser Arbeit, die Interpretation der experimentellen Ergebnisse vom einfachen Modell einer vom Bahndrehimpuls L unabhängigen effektiven Austauschwechselwirkung J_{sf} ausgehen zu lassen und eingehender die Bedeutung der enhancement-Faktoren χ und $K(\chi)$ zu diskutieren, die im folgenden eingeführt werden, und als Parameter aufzufassen sind, die Effekte der Elektron-Elektron-Wechselwirkung beschreiben.

Folgt man Zitkova-Wilcox (46), dann erhält man unter Berücksichtigung der intra-Band-Wechselwirkung für die thermische Linienverbreiterung

$$h_{\kappa} = \frac{k_B \pi}{q \mu_B} \langle \gamma_{sf}^2(q) \rangle N_0^2(E_F) K(\chi) / (1-\chi)^2 \quad (37)$$

und $K(\chi)$ sind bei Shaw und Warren (40) definiert:

$$K(\chi) = \frac{(1-\chi)^2}{2} \int a \{1 - \chi V(a) \cdot F(a)\}^{-2} da$$

mit $a=q/k_F$ und $F(a)$ = Lindhard-Funktion.

Das Integral erstreckt sich über alle Impulsüberträge auf der Fermi-Fläche. Mit diesem Ausdruck ist die Annahme verknüpft, daß die Austausch- und Coulombkräfte durch ein effektives Modellpotential $V(q)$ beschrieben werden können, das nur vom Impulsübertrag während der Wechselwirkung abhängt. Das bedeutet, daß $K(\chi)$ durch die Wahl eines geeigneten Modellpotentials

$V(q)$ und seiner q -Abhängigkeit bestimmt ist. Shaw und Warren geben Werte für $K(\alpha)$ an für verschiedene Potentiale. Sie erhalten ein theoretisches Minimum für $K(\alpha)$

$$K(\alpha) = (1 - \alpha)^2 \quad (39)$$

wenn sie voraussetzen, daß die Spin-Korrelation nur für $q=0$ enhanced ist. Die Korringa-Rate bleibt dann durch die Elektron-Elektron-Wechselwirkung unbeeinflußt.

"bottleneck"

Die Kopplung zwischen den Leitungselektronen und Verunreinigungs-Spins hat eine Austausch-Spin-Flip-Streuung der Leitungselektronen an dem lokalisierten Spin zur Folge. Dieser Prozeß wird durch eine Relaxationsrate δ_{ei} charakterisiert, die von Overhauser (47) berechnet wurde und, unter Berücksichtigung des enhancement, gegeben ist durch

$$\delta_{ei} = \frac{2\pi}{3\hbar} \times N_0(E_F) \langle \gamma_{sf}^2(q) \rangle S(S+1) \frac{K(\alpha)}{1-\alpha} \quad (40)$$

Die grundsätzliche Bedeutung der Kenntnis von c_{ei} liegt in ihrer Verbindung mit Eigenschaften der supraleitenden Phase, da der Paarbrechungsparameter der Abrikosov-Gorkov Theorie (siehe Seite 14) identisch dieser Relaxationsrate ist. Die Absenkung des supraleitenden Sprungpunktes T_C als Funktion der Verunreinigungskonzentration kann also vorherbestimmt werden aus der Messung eines Parameters in der normal-leitenden Phase.

Die dritte Relaxationsrate, die entscheidend ist für das dynamische und statische Verhalten zwischen lokalem Spin, den Leitungselektronen und dem Gitter, ist die Leitungselektronen-Gitter-Rate ρ_{eL} , die durch Spin-Bahn-Spin-Flip Streuung der Leitungselektronen an nichtmagnetischen und magnetischen Verunreinigungszuständen hervorgerufen wird.

Ist die Relaxationsrate der Leitungselektronen zum Gitter (ρ_{eL}) wesentlich größer als die Relaxation zu den lokalisierten Momenten (ρ_{ei}), befindet sich das System im isothermen Grenzfall.

Die Leitungselektronen sind in thermischem Gleichgewicht mit dem Gitter, während die lokalisierten Momente sehr viel langsamer an die Leitungselektronen relaxieren. Der Korringa-Mechanismus überwiegt. Ist dagegen die Relaxationsrate der Leitungselektronen zum Gitter kleiner als die Rate zu den lokalisierten Momenten ($\rho_{eL} \ll \rho_{ei}$), wird die Korringa-Rate ρ_{ie} unterdrückt. Die Magnetisierung der lokalisierten Momente relaxiert nahezu vollständig in das Spin-System zurück. Die Verschiebung und thermische Linienverbreiterung der Resonanz verschwinden.

Diese physikalische Situation wird von Hasegawa (1) mit einem Satz von Blochschen Gleichungen für die makroskopische Magnetisierung der Verunreinigungs-Spins und der Leitungselektronen beschrieben. Diese Theorie ergibt die folgenden Relationen für die Verschiebung der Resonanz Δg und die thermische Linienverbreiterung b , wenn $\Delta g_{\max}$ die isotherme g -Verschiebung und b_K die Korringa-Verbreiterung ist:

$$\Delta g = \left(\frac{x^2}{(1+x)^2 + y^2} \right) \Delta g_{\max} \quad (41)$$

$$\frac{DH}{T} = b = \left(\frac{x(1+x) + yx^2}{(1+x)^2 + y^2} \right) b_K \quad (42)$$

Es bedeuten:

$$x = \delta_{eL} / \delta_{ei}$$

$$y = \gamma \lambda \chi_i H / \delta_{ei}$$

Der Dämpfungsterm y ist für die Temperaturen T oberhalb 4K vernachlässigbar, so daß sich die Gleichungen (41) und (42) vereinfachen zu

$$\Delta g = \left(\frac{\delta_{eL}}{\delta_{ei} + \delta_{eL}} \right)^2 \Delta g_{\max} \quad (43)$$

$$b = \left(\frac{\delta_{eL}}{\delta_{ei} + \delta_{eL}} \right) b_K \quad (44)$$

Damit sind zwei Wege vorgezeichnet, auf denen ein ESR-bottleneck aufgebrochen werden kann und die in den Relationen enthaltenen Parameter bestimmt werden können (2), (48):

- (a) Die Erniedrigung der magnetischen Verunreinigungskonzentration x verringert die Austauschrelaxationsrate ρ_{ei} von den Leitungselektronen zu den lokalisierten Momenten. Dies gilt für $\text{Gd}(\text{Eu})\underline{\text{La}}$ und $\text{Gd}(\text{Eu})\underline{\text{LaAl}}_2$.
- (b) Die Wechselwirkung eines Leitungselektronen-Spins mit seiner Bahnbewegung im Feld eines Verunreinigungs-Ions (Spin-Bahn-Wechselwirkung) führt zu einer Spin-Flip-Streuung und damit zu einem Beitrag zur Leitungselektronen-Spin-Gitter-Relaxation. Durch diesen Prozeß wird ρ_{eL} proportional zur Verunreinigungskonzentration geändert.

Der Mechanismus (b) kann grundsätzlich bei allen Verunreinigungszuständen auftreten, also auch für Gd und Eu. Das bedeutet, eine Erniedrigung der Rate ρ_{ei} durch Verringern der Konzentration hat auch eine Erniedrigung der Gitter-Relaxations-Rate zur Folge. Daher ist eine eindeutige Bestimmung der Relaxationsparameter unabhängig voneinander nur dann möglich, wenn vorausgesetzt werden kann, daß die Spin-Bahn-Kopplung für die magnetischen Ionen klein ist gegen die Austauschstreuung.

Nach Asik, Ball und Slichter (49) nimmt die Spin-Bahn-Wechselwirkung mit höherer Kernladungszahl Z der Verunreinigungszustände zu, so daß durch einen starken "Spin-Bahn-Streuer" wie

Th in eindeutiger Weise die Gitterrelaxation geändert werden kann, und durch Extrapolation der Th-Konzentration $y \rightarrow 0$ die Gitter-Rate der Matrix festgelegt werden kann.

Die Leitungselektronen-Gitter-Relaxationsrate δ_{eL} setzt sich für ESR-Experimente an Proben, die mit zusätzlichen Verunreinigungen dotiert sind und selbst keine Resonanz zeigen, zusammen aus

$$\delta_{eL}(y) = \delta_{eL}^o + \frac{\Delta \delta_{eL}^{Th, Ce}}{\Delta y} y \quad (45)$$

mit y als Konzentration der zweiten Verunreinigung und δ_{eL}^o als Relaxationsrate der Matrix.

Die Relaxationswege für die beschriebenen Prozesse sind in Abbildung 2 schematisch aufgezeigt.

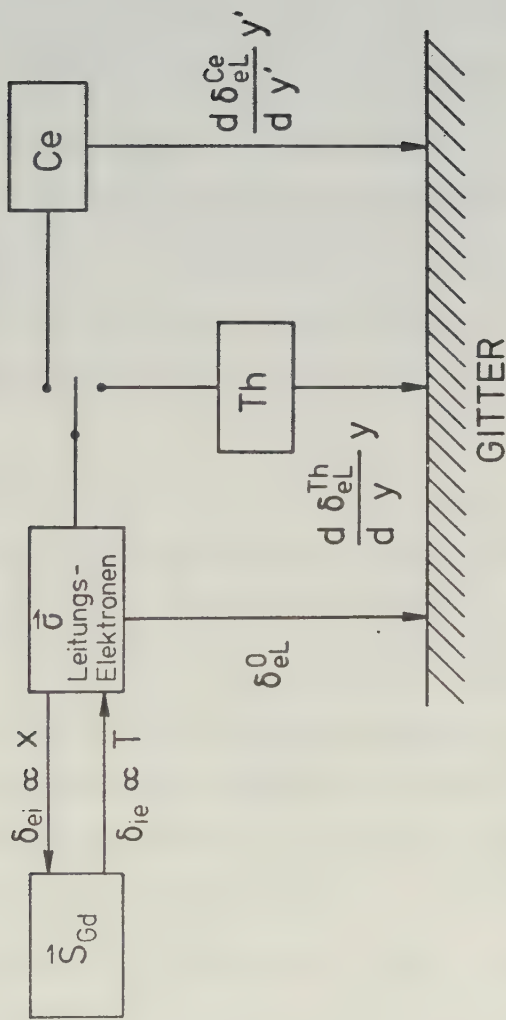


Abb. 2 Schematische Darstellung der Relaxationswege in Gd(Eu)La und Gd(Eu)LaAl₂ mit zusätzlichen Verunreinigungen (Th und Ce)

II. Problemstellung für diese Arbeit

Yosida hat bereits 1957 (23) gezeigt, daß die Elektron-Spin-Resonanz (ESR) an magnetisch verdünnten Legierungen eine besonders geeignete experimentelle Methode zur Bestimmung der effektiven Wechselwirkungsparameter ist. Sie steht jedoch im Vergleich mit der Magnetischen Kernresonanz (NMR) größeren Schwierigkeiten in der Interpretation der Ergebnisse gegenüber, denn

- (a) der Verunreinigungsspin stellt eine starke lokale Störung dar, während der Kern nur schwach an das elektronische System gekoppelt ist.
- (b) Eine Ableitung des effektiven Wechselwirkungs-Hamilton-Operators zwischen den lokalisierten Momenten und den Leitungselektronen läßt sich nicht angeben. Die Wechselwirkung wird phänomenologisch durch den Austausch-Hamilton-Operator (I.2.1) beschrieben.

Um Effekte zu messen, die allein durch die Wechselwirkung zwischen den Leitungselektronen und den Verunreinigungsionen verursacht sind, müssen die ESR-Untersuchungen an magnetisch verdünnten Proben durchgeführt werden, wobei "verdünnt" in dem Sinn verstanden werden soll, daß

- (a) Beiträge durch kooperatives Verhalten des Systems der lokalisierten Momente möglichst ausgeschlossen werden können und
- (b) starke Störungen des Wirtsgitters und damit der elektronischen Struktur durch den Einbau von Verunreinigungsionen vernachlässigbar sind.

Die Auswahl von Elementen der Gruppe der Seltenen Erden als magnetisches Verunreinigungsion in metallischer Umgebung ist aus folgendem Grund naheliegend. Ihre tief im Ionenrumpf (außer beim Ce und Yb) liegende, nicht abgeschlossene magnetische 4f-Schale ist der Grund dafür, daß die Einflüsse der atomaren Umgebung beim Einbau in einen Kristall als schwache Störung der Eigenschaften des freien Ions aufzufassen sind. Kristallfeldaufspaltungen sind im allgemeinen um Größenordnungen kleiner als die Spin-Bahn-Abstände des freien Ions, so daß

zwar die Entartung der "freien" Zustände, die durch den Gesamtdrehimpuls J charakterisiert sind, teilweise aufgehoben werden, jedoch J im allgemeinen auch für das Ion im Kristallfeld eine "gute" Quantenzahl bleibt.

Die Seltenen-Erd-Elemente Gadolinium und Europium werden als Gd^{3+} und Eu^{2+} -Ion in eine metallische Umgebung eingebaut. Beide Ionen haben damit einen $8S_{7/2}$ -Grundzustand. Aufgrund der schwachen Beimischung von Spin-Bahn Anteilen des höher liegenden P Zustandes kann eine schwache Kristallfeldaufspaltung resultieren. Es kann gezeigt werden (50), daß durch Austauschwechselwirkung zwischen den Feinstrukturkomponenten die Aufspaltung der Resonanzlinien teilweise unterdrückt werden kann. Dieser Effekt tritt dann ein, wenn der Abstand zwischen zwei Feinstrukturlinien klein gegen die Korringa-Rate ist. Die Resonanzlinien fallen in erster Näherung im Resonanzschwerpunkt zusammen.

Damit ist die Voraussetzung dafür gegeben, ein nur schwach inhomogen verbreitetes lorentzförmiges Resonanzsignal nachzuweisen und Informationen über die Austauschwechselwirkung zwischen dem magnetischen Verunreinigungsspin und den Leitungselektronen auch aus ESR-Experimenten an polykristallinen Proben zu erhalten.

Die Wirtskristalle La und $LaAl_2$ sind mit Gd und Eu als magnetische Verunreinigungen ESR-bottlenecksysteme und daher besonders ausgezeichnet für die Untersuchungen dieser Arbeit, deren Schwerpunkt das Studium des Resonanz-bottleneck-Verhaltens ist. Es erlaubt, die Austausch-Spin-Flip Relaxationsrate direkt experimentell zu bestimmen mit dem Ziel, aus einem Vergleich mit der Austausch-Rate aus der Absenkung der supraleitenden Sprungtemperatur T_c

- (a) weitere Information über die Form der Austauschwechselwirkung zu erhalten und
- (b) die Frage zu klären, wie weit der paarbrechende Austausch-Spin-Flip auch der dominierende Prozeß für die Spin-Flip-Relaxationsrate λ_{ei} der Leitungselektronen zu den lokalisierten Momenten ist, oder ob Nicht-Austauschprozesse das ESR-Verhalten beeinflussen können.

Ein weiteres Ziel der Arbeit ist es, das Relaxationsverhalten von Ionen zu un-

tersuchen (magnetisch oder nicht magnetisch), die einer direkten ESR-Messung nicht zugänglich sind wie Th, oder an denen keine Resonanz nachgewiesen werden konnte wie für das magnetisch im La und LaAl_2 eingebaute Ce. Auch diese Untersuchungen lassen sich nur in Resonanz-bottleneck-Systemen durchführen. Sie geben Aufschluß über

- (a) die Stärke der lokalen Störung durch ein Verunreinigungsion wie Th in den beiden Systemen La und LaAl_2 durch Bestimmung der Spin-Bahn-Spin-Flip-Relaxationsrate,
- (b) die relative Stärke von Beimischungen der 4f-Wellenfunktion zu den Leitungselektronenwellenfunktionen im Fall von Eu und Ce, deren 4f-Niveaus dichter an der Fermi-Kante liegen als das vom Gd. Diese Tatsache induziert eine für Eu und Ce unterschiedlich starke Spin-Bahn-Wechselwirkung, die im Zusammenhang mit der Austausch-Spin-Flip-Rate aus der T_C -Absenkung, aus den ESR-Untersuchungen abgeschätzt werden kann.

Als großes Problem stand dieser Arbeit die äußerst schwierige Metallurgie der untersuchten Systeme, insbesondere der La-Legierungen, im Wege, wobei die Präparation extrem reiner Proben im Vordergrund stand neben dem Versuch, die kubische Modifikation der La-Proben in höchster Reinheit zu erhalten.

Diese Probleme konnten weitgehend gelöst werden, so daß damit ESR-Ergebnisse am $\text{Gd}(\text{Eu})\text{La}$ und $\text{Gd}(\text{Eu})\text{LaAl}_2$ im magnetisch verdünnten Konzentrationsbereich vorliegen und im Zusammenhang mit den ESR-Messungen am $\text{Gd}(\text{CeLa})$ und $\text{Gd}(\text{ThLa})$ eine geschlossene Interpretation erlauben.

III. Überblick über bekannte Ergebnisse

Aus der Vielzahl von experimentellen und theoretischen Arbeiten über die Systeme XLaAl_2 und XLa mit $\text{X} = \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Ce}$ und Th werden nur einige ausgewählt, die in direktem Zusammenhang mit den ESR-Experimenten dieser Arbeit stehen, und deren Ergebnisse zum Teil Anregung für diese Untersuchungen waren.

Jaccarino et al. (61), Jaccarino (62) und Peter (63) haben die NMR und EPR vom EuAl_2 und GdAl_2 untersucht. Sie erhalten für GdAl_2 einen g-Faktor von $g=1.982 \pm 0.003$, der interpretiert worden ist als Resultat einer negativen Austauschpolarisation ($J_{\text{sf}} = -0.03$). Der g-Faktor des freien Ions wird mit $g_0 = 1.992$ (64) zugrunde gelegt (auch für diese Arbeit). Die Angabe des Fehlers ist allerdings bei einer Linienbreite von 900 Gauss extrem gering. Für Eu ($g_0 = 1.993$, (64)) wird keine g-Verschiebung gefunden, $g = 1.994 \pm 0.003$. Shaltiel et al. (65) messen am magnetisch verdünnten System $\text{Gd}_x\text{La}_{1-x}\text{Al}_2$ ($x = 1\%$ bis 5%) mit $g = 1.99(1)$ ebenfalls keine g-Verschiebung. Coles et al. (66) finden 1970 durch ESR-Messungen an einer 0.45% GdLaAl_2 Probe eine positive g-Verschiebung von $+0.027$ und damit auch den ersten Hinweis auf den Resonanz-bottleneck. Hacker et al. (55) studieren 1972 noch einmal die Magnetisierung und ESR am GdAl_2 und erhalten wieder eine schwache negative g-Verschiebung, $g = 1.985$ (3), die durch eine negative Austauschwechselwirkung erklärt wird.

Am GdLa wurden ESR-Experimente von Harris et al. (72) durchgeführt. Für die kleinste Gd-Konzentration $x = 13 \text{at}\%$ finden sie einen g-Fak-

tor von 1.995(5) und damit keine g-Verschiebung. Sie nehmen diesen g-Faktor auch für den magnetisch verdünnten Konzentrationsbereich an und ziehen daraus den Schluß, daß für dieses System keine Aussage über die Austauschwechselwirkung möglich sei.

Über die Sprungpunktsabsenkung in La und LaAl_2 durch die Seltenen Erden liegen ausführlichere Informationen vor. Für alle untersuchten magnetisch verdünnten Systeme sind die experimentellen $T_c(x)$ Kurven bis zu Konzentrationen $x/x_{\text{Cr}} \sim 0,7$ in guter Übereinstimmung mit der A-G-Theorie zu beschreiben. Matthias et al. (20) finden für Gd-La Proben mit überwiegend fcc-Struktur $\Delta T_c/\Delta x = 5\text{K/at\%}$. Der Sprungpunkt für La von $T_{\text{Co}} = 5.7$ läßt allerdings vermuten, daß die Proben weitere Restverunreinigungen enthielten. Finnemore erhält aus Messungen der spezifischen Wärme $4\text{K/at\%}$. Dieser Wert wird durch die eigenen Messungen (74) bestätigt. Für Eu- und Ce-La ergeben sich folgende Werte: (20) für Eu: $\Delta T_c/\Delta x = 2\text{K/at\%}$, für Ce(75): $\Delta T_c/\Delta x = 1.7\text{K/at\%}$ während Matthias $\sim 2.1\text{K/at\%}$ angibt. Gumprecht (76) erhält für die Anfangsabsenkung durch Eu in der hcp-Phase $\sim 2.6\text{K/at\%}$.

Die Anfangsabsenkung für LaAl_2 durch Ce und Gd ist durch Maple (9) bestimmt worden: Ce: $\Delta T_c/\Delta x = 2.56\text{K/at\%}$ und Gd: $\Delta T_c/\Delta x = 3.79\text{K/at\%}$. $\Delta T_c/\Delta x$ für Th mit $\sim 2/10\text{ K/at\%}$ ist der Arbeit von Huber et al. (77) zu entnehmen.

IV. Experimentelles

In diesem Abschnitt sollen hauptsächlich experimentelle Probleme und deren Lösung behandelt werden. Die Meßtechnik und der apparative Aufbau für die Experimente entspricht konventionellem Standard und wird daher nur kurz beschrieben, während die Präparation der Proben - als ein Schwerpunkt dieser Arbeit - ausführlicher behandelt wird.

1. Elektron-Spin-Resonanz-Messungen

Die ESR-Experimente wurden in einem Varian-E-Line EPR-Spektrometer System bei X-(9.5GHz) und Q-Band-(36GHz) Frequenzen durchgeführt. Die Probe wird im Mikrowellenresonator an die Stelle maximalen magnetischen Hochfrequenzfeldes gebracht. Das statische äußere Feld wird feldmoduliert mit einer Frequenz von 100 kHz, 1 kHz, 270 Hz oder 35 Hz und einer Amplitude von maximal 70 Gauss. Durch lineare zeitliche Variation des externen Feldes H_0 (field-scan) wird der Feldbereich durchfahren, für den die Resonanzbedingung der magnetischen Verunreinigung in der Probe erfüllt ist. Es tritt eine Änderung der Größe der Mikrowellenenergieabsorption ein und damit eine Änderung der vom Resonator reflektierten Mikrowellenenergie, die, feldmoduliert, von einer Detektordiode registriert wird. Dieses Signal, das die ESR-Information trägt, wird verstärkt und phasenempfindlich gleichgerichtet. Das Ausgangssignal wird auf die Y-Achse eines Schreibers gegeben. Die

X-Achse wird vom Feld-scan-Potentiometer angesteuert. Das Spektrum gibt dann die Ableitung der im Resonator absorbierten Mikrowellenleistung als Funktion des externen Felds H_0 wieder, bzw. das aufgezeichnete Signal ist die Ableitung der Resonanzlinie.

Die Modulationsamplitude wird so gewählt, daß man bei vorgegebener Leistung maximale Signalintensität ohne Beeinflussung der Linienbreite (Übermodulation) erhält. Die Modulationsfrequenz wird so gewählt, daß ohne Einfluß auf die Modulation das Signal-Rausch-Verhältnis am günstigsten ist.

Als Magnetfeldsensor dient eine Hall-Sonde. Geeicht wurden das Magnetfeld und die wählbaren Scanbereiche durch die Protonenresonanz.

Die Messungen wurden für X- und Q-Band-Frequenzen bei Temperaturen unterhalb 4K in konventionellen koaxialen He-Bad Dewars durchgeführt. Auf Grund der aufgetretenen meßtechnischen Schwierigkeiten bei den Q-Band-Messungen wurden nur einige der Resultate für diese vorliegende Arbeit ausgewertet.

Für Messungen oberhalb 4K ist ein Verdampferkryostat der Firma Leybold benutzt worden.

Bad-Dewar

Die ESR ist empfindlich auf jede Mikrowellenenergieabsorption im Resonator. Befindet sich der Resonator auf Heliumtemperaturen, ist die Gefahr sehr groß, daß Verunreinigungen auf den Innenflächen des Resonators Fremdsignaleerzeugen, die sich dem Signal der magnetischen Verunreinigung in der Probe überlagern können und so die Auswertung verfälschen oder unmöglich machen. Das gleiche kann von Verunreinigungen (Schwebeteilchen) im flüssigen He herrühren. Es kann festgestellt werden, daß für alle Messungen nicht die Nachweisempfindlichkeit des Spektrometers oder ungünstige Signal-Rausch-Verhältnisse die Experimente auf dem Temperaturbereich von 3K bis 25K einschränken, sondern allein die Probleme mit Fremdsignalen, die auch durch unbekannte Probenverunreinigungen hervorgerufen werden konnten.

Um den Einfluß von Fremdstoffen im flüssigen He zu verringern (und gleichzeitig das durch He-Gasblasen verursachte Rauschen zu unterdrücken), wurde der Resonator mit nahezu signalfreiem Styropor ausgefüllt und die Probe an der Stelle maximalen Mikrowellen-H-Feldes darin eingebettet. Die Temperaturbestimmung erfolgte durch Messung des Dampfdruckes des abgepumpten Heliums.

Um die beschriebenen Probleme für die Experimente an den La-Proben für alle Gd- und Eu-Konzentrationen $x < 1\%$ weitgehend zu unterdrücken, wurden diese Messungen im Verdampfer-Kryostat durchgeführt.

Verdampfer-Kryostat

Der Verdampfer-Kryostat bringt den Vorteil geringerer Störsignaleinflüsse und schnelleren Probenwechsels, als er bei einer Badmessung in der oben beschriebenen Anordnung möglich ist.

Die La-Proben werden bei Temperaturen unter 6K supraleitend und beeinflussen die Mikrowellenabsorption im Resonator. Dadurch treten auf der Niedrigfeldseite des Resonanzsignals Fremdsignale auf, die wegen des Volumeneffektes um ein Vielfaches intensiver waren und die Resonanzlinienform verfälschten. Dieses Problem wurde durch die Messungen oberhalb 4K umgangen.

Die Modulationsspulen sind im Verdampfer-Kryostat direkt auf den Resonatoraußenwänden befestigt, um Feldabschirmungen und Wirbelstromverluste zu vermeiden. Die Temperatur wurde durch Widerstandsmessung an einem Kohlewiderstand bestimmt, der ebenfalls an der Resonatorwand in Probennähe befestigt war.

Auf die Styroporfüllung des Resonators konnte im Verdampfer verzichtet werden. Dafür wurde eine Brücke aus dünnem Teflon in geeigneter Weise in den Resonator eingesetzt.

Die Signalintensität wird außer durch die geeignete Wahl der Feldmodulationsamplitude auch durch die eingestrahlte Mikrowellenleistung bestimmt. Die Experimente für diese Arbeit wurden mit 2mW bis 5mW durchgeführt. Für diese Werte ergaben sich maximale Signalintensitäten ohne Auftreten von Sättigung des Signals, die wegen der Relaxationscharakteristik der Probe bei zu hoher eingestrahelter Leistung durch Aufheizen der Proben auftreten kann.

2. Auswertung

Linienform

Der ESR-Linienformanalyse liegt die Theorie von Dyson (51) zugrunde. Er gibt geschlossene Ausdrücke (für verschiedene experimentelle Bedingungen) für die Mikrowellenleistungsabsorption als Funktion des Magnetfeldes an. Für den wichtigsten, weil am häufigsten auftretenden Fall "dicker" Proben (die Mikrowelleneindringtiefe ist klein im Vergleich zum Probendurchmesser) setzt sich der Ausdruck für die vom Spin-System absorbierte Energie P aus einem absorptiven (χ'') und einem dispersiven (χ') Anteil mit Lorentzscher Linienform zusammen (52). Für diesen Fall bei Metallen gilt auch, daß die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 gleich ist der transversalen Relaxationszeit T_2 , die die Linienbreite der Resonanz bestimmt (51).

Das Überlagerungsverhältnis von Absorption und Dispersion wird durch das Verhältnis der Diffusionszeit T_D (Bewegung der Leitungselektronen in der Skintiefe) zur Relaxationszeit T_2 bestimmt und war für alle gemessenen Proben von erwartungsgemäß gleicher Größenordnung.

Die experimentell beobachtete Ableitung der Energieabsorption P nach dem Feld H , dP/dH , wird im allgemeinen als lorentzförmiges Metallresonanzsignal bezeichnet.

Nach dieser Linienformtheorie, die experimentell bestätigt worden ist (53), haben Peter et al. (54) ein Verfahren vorgeschlagen, das erlaubt, die im asymmetrischen Resonanzsignal enthaltene Information über die Relaxation und den g-Faktor zu erhalten. Dieses Verfahren wurde auch zum Teil in dieser Arbeit angewandt, wenn die Lorentzform des Signals vorausgesetzt werden konnte.

Eine größere Sicherheit und Genauigkeit in der Angabe der Linienbreite DH und des g-Faktors der Resonanz erhält man durch Anpassung von berechneten Absorptions-Dispersions-Kurven an die experimentellen Spektren. Dies Verfahren wurde für die Auswertung des größten Teils der La-Experimente durchgeführt. Spektren, die nach der Methode von Peter et al. ausgewertet worden waren, wurden überprüft. Danach mußte die Linienbreite DH teilweise für die ersten Gd(Eu)La Messungen korrigiert werden. Übereinstimmung ergab sich in jedem Fall für die g-Faktoren.

Nach Hacker et al. (55) läßt sich die Ableitung der Energieabsorption durch folgenden Ausdruck darstellen:

$$\frac{dP}{dx} = K \left[\frac{b - 2x - bx^2}{(1+x^2)^2} \right] + m(H - H_{res}) \quad (1)$$

K ist die Linienintensität, H_{res} das Resonanzfeld, $x = (H - H_{res})/DH$ und b ist definiert durch

$$P \propto \chi' + \chi'' \quad (2)$$

' ist der dispersive und ϵ'' der absorptive Anteil der komplexen Suszeptibilität, durch die die absorbierte Mikrowellenenergie bestimmt ist.

Für b hat sich aus der Auswertung der vorliegenden Experimente ein Wert zwischen 0,9 und 0,94 ergeben.

Durch m wird die Steigung der Null-Linie des Spektrums festgelegt, wodurch die Auswertung auch von Resonanzlinien auf schräger Basislinie mit hoher Genauigkeit möglich ist.

Die Berechnung der Lorentzkurven nach (1) und deren Ausdruck wurde mit einem Hewlett-Packard 9100B Calculator und Plotter durchgeführt.

In Abb. 3 ist das Beispiel einer Resonanzkurve auf schräger Null-Linie gezeigt, deren Auswertung nach dem Verfahren von Peter et al. äußerst kritisch wäre. Die berechnete Kurve ist der Übersichtlichkeit halber nur durch die Kreuze angedeutet.

In Abb. 4 ist das Auswertungsverfahren nach Peter et al. deutlich gemacht.

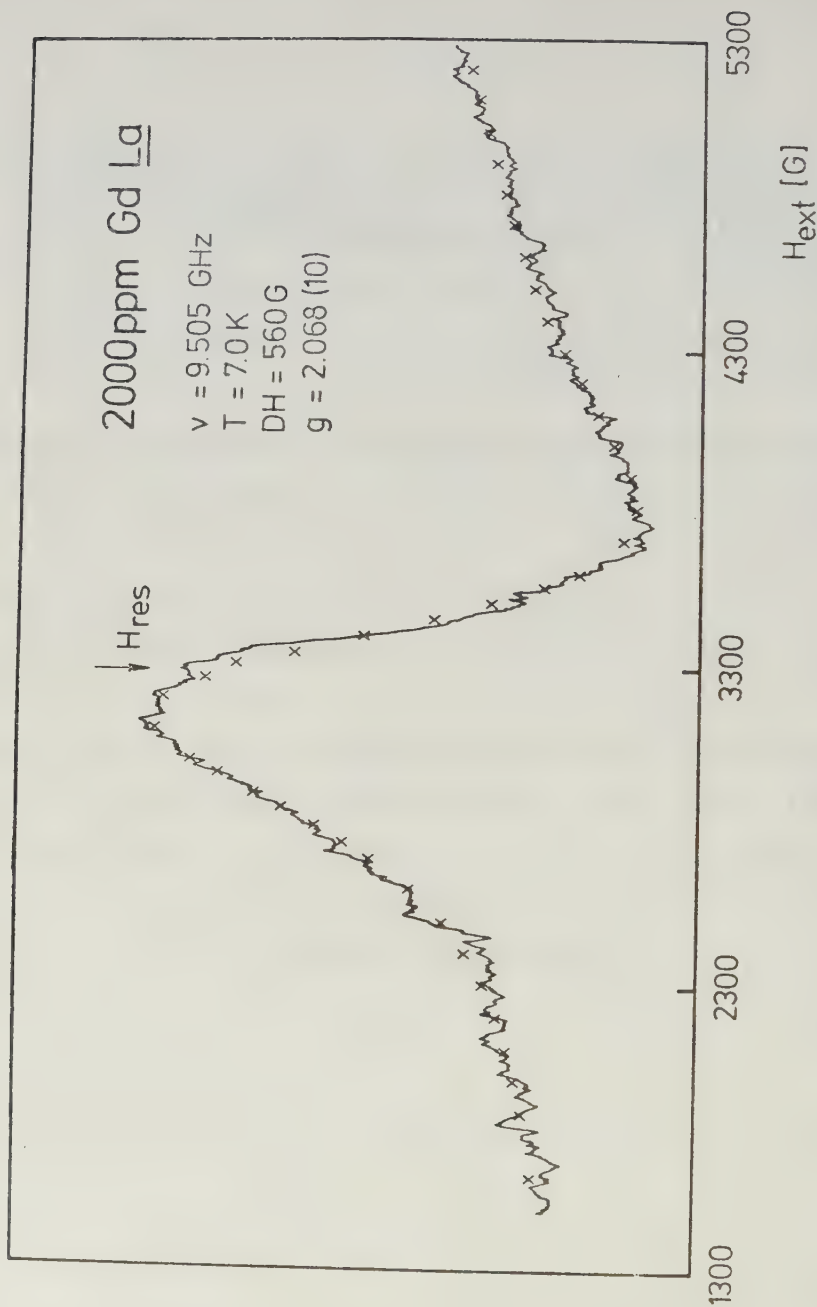


Abb. 3 Gemessene (x-Band) und berechnete Resonanzlinie einer GdLa -Probe. Die Kreuze (x) geben den Verlauf der angepaßten Resonanzlinien-Funktion wieder.

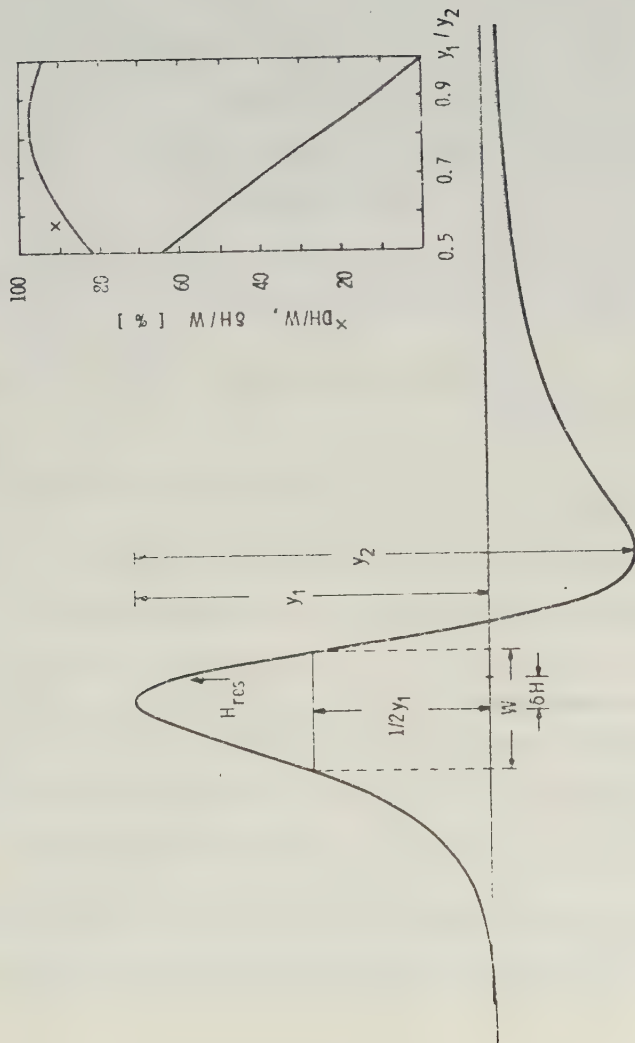


Abb. 4 Bedeutung der Parameter und Auswertung nach dem Verfahren von Peter et al.

Fehler

Die angegebenen Fehler der gemessenen Größen Linienbreite DH , g -Faktor, thermische Linienverbreiterung b und Restlinienbreite a setzen sich aus folgenden Anteilen zusammen:

- (a) Unsicherheit der Frequenz- und Magnetfeldangabe
 - (b) Ungenauigkeit in der Temperaturmessung
 - (c) Rauschen
 - (d) Verfälschungen des Linienprofils durch Resonator- und Proben-Fremdsignale
 - (e) Verfälschung der Basislinie durch Proben- und Heliumverunreinigungs-Fremdsignale.
- (a) Die Magnetfeldeinstellung, die Linearität der Scan-Bereiche und die Mikrowellenfrequenz wurden in regelmäßigen Abständen mit einer Protonenresonanzsonde kontrolliert. Durch gleichzeitiges Messen von Probensignal und Resonanz des freien organischen Radikals DPPH (Diphenylpicrylhydrazil), dessen g -Faktor genauer als 10^{-4} bekannt ist, zu Beginn und am Ende einer Meßreihe wurden systematische Fehler bei der Bestimmung des g -Faktors weitgehend ausgeschlossen. Das bei den nahezu kugelförmigen La-Proben auftretende Entmagnetisierungsfeld wurde abgeschätzt und kontrolliert durch Nachweis der Verschiebung der DPPH-Resonanz ohne Probe gegen die Resonanz des DPPH, nachdem es direkt auf die Probenoberfläche aufgebracht

worden war. Es beträgt z.B. für die 0,65% Gd:La Probe $\sim 10\%$. Insgesamt resultiert aus diesen Punkten ein Fehler von etwa $\pm 0,5\%$.

- (b) Der Fehler in der Temperaturangabe für die Bad-Kryostat-Messung unter 4.2K ist wegen der Genauigkeit der Temperaturbestimmung über dem Dampfdruck $< 1/10$ K und braucht nicht berücksichtigt zu werden.

Der Fehler bei der Temperaturbestimmung für die Messungen im Verdampfer-Kryostat setzt sich im wesentlichen aus zwei Anteilen zusammen:

- (1) aus dem Eichfehler von $\pm 1/10$ K und
- (2) aus einem Fehler durch Alterung des Kohlewiderstandes, d.h. durch Verschiebung und Änderung seiner charakteristischen Temperaturabhängigkeit mit der Zeit. Als maximaler Fehler muß aus der Streuung von Eichmessungen in verschiedenen Alterungsstufen ein Wert von $\sim \pm 5\%$ angenommen werden.

- (c), (d) und (e) Das Rauschen, hauptsächlich aber leichte Verfälschungen des Linienprofils und der Null-Linie begrenzen die Genauigkeit bei der Bestimmung der Linienbreite auf 2% bis 10%. Aus der Anpassung von berechneten Resonanz-Linien an die gemessenen Kurven wird als größter Fehler für das Resonanzfeld $H_{\text{res}} \pm 0,5\%$ gefunden, gegen den der absolute Fehler der Feldeichung von $\sim \pm 0,1\%$ vernachlässigt wird.

3. Probenpräparation

Die experimentelle Arbeit wurde im wesentlichen durch zwei große Probleme bestimmt:

- (a) die Polymorphie des La-Metalls ist Ursache für außergewöhnliche Schwierigkeiten beim Herstellen einphasiger Proben und auch Ursache für die leicht auftretende Abhängigkeit verschiedener physikalischer Größen wie Sprungtemperatur T_c und Suszeptibilität χ vom Herstellungsverfahren.
- (b) Die chemische Aggressivität gegenüber einer nicht inerten Umgebung ist Ursache starker Oberflächenverunreinigungen, die das Herstellen reiner Legierungen mit definierten Verunreinigungen erschweren.

Voraussetzung für phasenreine Proben, die weitgehend frei von unbekannten Verunreinigungen sind, war daher einmal die Entwicklung einer geeigneten Schmelz- und Vakuumanlage und zum anderen die Entwicklung eines probenspezifischen Herstellungsverfahrens.

Schmelzanlage

Metallische Substanzen werden üblicherweise im Lichtbogenofen oder durch induktives Aufheizen erschmolzen, seltener durch Elektronenstrahlschmelzen. Auf eine genaue Beschreibung der Verfahren wird hier verzichtet, da an anderer Stelle (z.B. (56)) ausführlich darauf eingegangen wird.

Für die Anwendung der ersten beiden genannten Verfahren wurden verschiedene Rezipientenformen konstruiert, ausgehend von folgenden Anforderungen:

- (a) Die für die Experimente notwendigen Probenmengen waren mit maximal 1g relativ gering.
- (b) Es wurde unter Schutzgas geschmolzen. Um das Verfahren von Abpumpen und Spülen des Rezipienten mit Schutzgas zu optimieren, war ein Rezipientenvolumen von 1,5 bis 2,0 Litern ausreichend.
- (c) Für das Erschmelzen hochreiner Proben sind leicht und vollständig zu säubernde Elektroden und Vakuumsystem-Teile erforderlich.

Für das Schmelzen im Lichtbogenofen wurden zwei von der Form her übliche Rezipienten gebaut, deren endgültiger Aufbau in Abb.(5) und (6) dargestellt ist. Die bewegliche Elektrode (Kathode) und die Teller-Elektrode aus Kupfer werden wassergekühlt. Als Schutzgas wurde Argon verwendet. Geschmolzen wurde bei einem reduzierten Druck zwischen 200 und 600mm Hg-Säule. Der Kupferteller, in den 13 Schmelzmulden eingearbeitet sind, ist entweder hochpoliert, damit die Reinigung des Tellers mit der geringst möglichen Kontamination erfolgen konnte, oder er hat eine mit einem Sandstrahlgebläse behandelte Oberfläche, um einen vollständigen thermischen Kontakt beim Aufschmelzen der Proben zu vermeiden. Der gute thermische Kontakt der flüssigen Probe auf dem polierten Teller erfordert einen hohen Schmelzstrom zum vollständigen Aufschmelzen

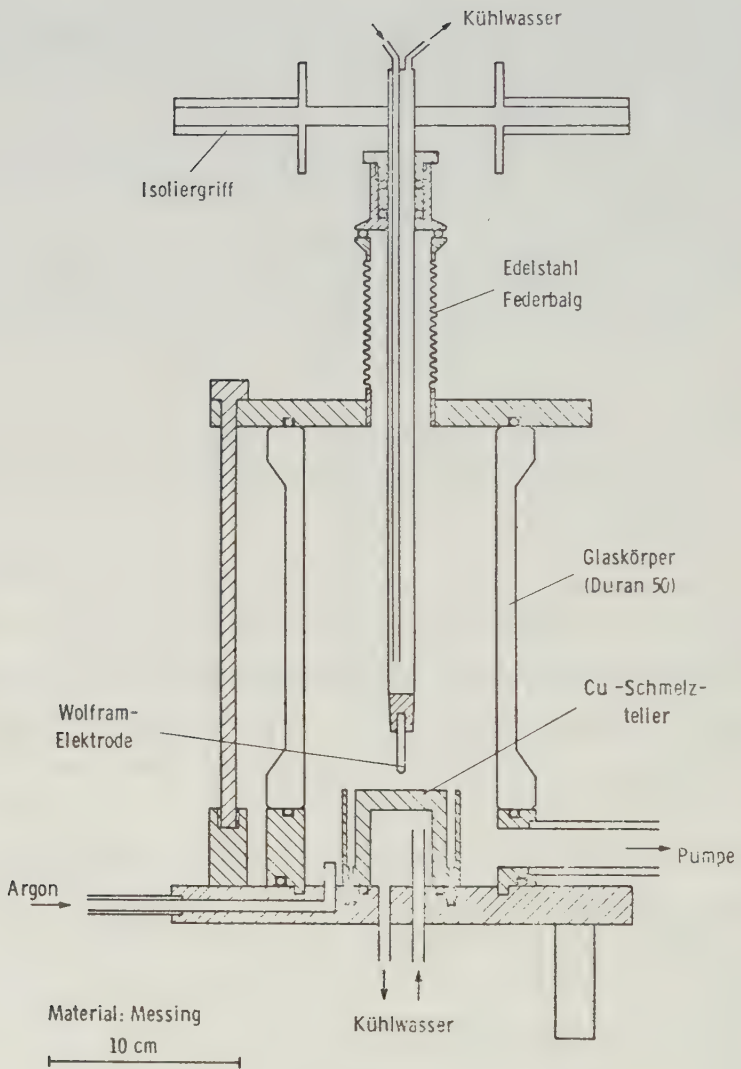


Abb. 5 Schnitt durch den Lichtbogenofen I

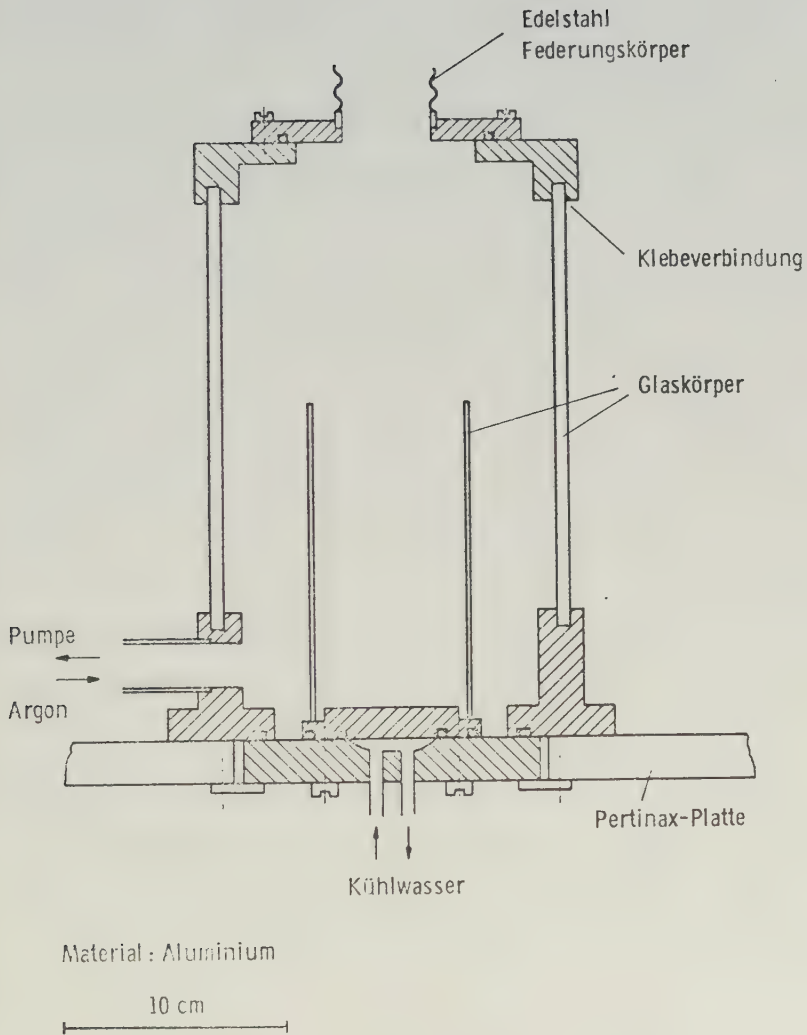


Abb. 6 Schnitt durch den Lichtbogenofen II

was bei Legierungspartnern stark unterschiedlichen Dampfdrucks die Möglichkeit des Schmelzens im Lichtbogenofen stark begrenzt.

Die probenspezifischen Eigenschaften einer Legierung sind aber nicht die einzigen Parameter, die das Schmelzverfahren bestimmen. Unter den extremen Anforderungen hoher Reinheit während des Herstellens der Proben für diese Arbeit wurde das Schmelzen auf einem polierten Teller der anderen Möglichkeit vorgezogen, obwohl der notwendigerweise höhere Strom einen stärkeren Temperaturgradienten über den vertikalen Probendurchmesser erzeugte.

Neben diesem Verfahren wurde sowohl eine Anlage zum tiegelfreien Schmelzen erprobt als auch das induktive Schmelzen einer Probe auf einem wassergekühlten Kupferfinger oder im Degussit-Tiegel. Da Oberflächenreaktionen mit der Degussit-Tiegelwand beobachtet wurden, wurde diese Methode verworfen. Auch die beiden anderen Methoden erwiesen sich als ungeeignet für die La-Proben, da in beiden Anlagen keine phasenreine La-fcc Struktur erzeugt werden konnte.

Für die Herstellung der LaAl_2 -Proben sind sowohl die induktiven Schmelzverfahren wie auch das Schmelzen im Lichtbogenofen gleichermaßen geeignet, wobei aus technischen Gründen der größte Teil der Proben im Lichtbogenofen hergestellt wurde.

Weiterhin unter dem Gesichtspunkt, zusätzliche Verunreinigungen der Proben unbekannter Art und Konzentration weitgehend beim Schmelzen auszuschalten, wurde das als Schutzgas verwendete "Argon-Spezial" der Firma Linde und "Argon-Reinst" der Firma Messer-Griesheim nachgereinigt. Hierzu wurde es durch einen Ar-Gas-Reiniger der Firma British-Oxygen-Company geleitet, bevor es über Kupferrohrleitungen zum Rezipienten geführt wurde. Verunreinigungen, die dabei entfernt wurden, sind neben den störendsten wie Sauerstoff und Wasserstoff auch Kohlenwasserstoffe, Stickstoff und Kohlendioxyd. Übliche Anwendungsgebiete des Gerätes sind die Gaschromatographie, Einkristallzucht, Halbleiterherstellung u.a. mit den entsprechend hohen Anforderungen an den Reinheitsgrad des Träger- oder Schutzgases mit Gesamtverunreinigungen von weniger als 1ppm.

Dieses Gerät zeigt sich in seiner komplexeren Nachreinigungsfähigkeit (nach Probenqualität beurteilt) und wesentlich praktikableren Anwendung der vorher verwendeten Legierung aus Ka und Na als Reiniger weit überlegen.

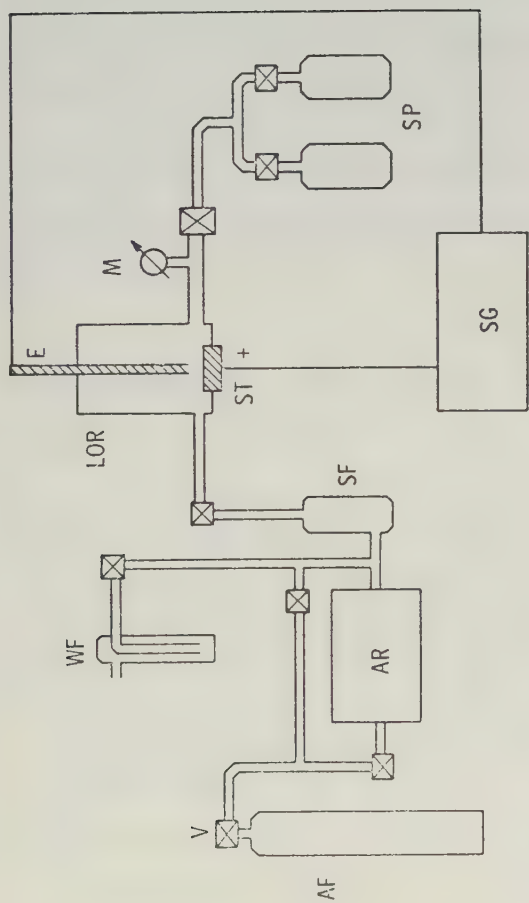
Pumpen

Entscheidend für die Restverunreinigung des Schutzgases im Rezipienten ist die Art der verwendeten Pumpen. Es hat sich erwiesen, daß Öl- und Hg-Diffusionspumpen eine zu große Rückdiffusionsrate aufweisen (auch mit Kühlfälle). Nach Probeversuchen mit Ionengetterpumpen und Sorptionspumpen als Vorpumpen hat sich ergeben, daß für diesen Anwendungsbereich, für den nicht das Endvakuum entscheidend ist, die Sorptionspumpe allein ausreichend ist. Mehrfaches Spülen des Rezipienten mit Schutzgas erreicht den gleichen Verdünnungsgrad wie ein hohes Endvakuum. Außerdem erlaubt der alleinige Einsatz von geeigneten Sorptionspumpen häufiges Evakuieren, da ihre Edelgasstabilität wesentlich größer ist als die nahezu edelgasinstabilen Ionengetterpumpen.

Gearbeitet wurde mit Sorptionspumpen der Firma Ultek.

Als Gleichstromquelle mit integrierter Hochfrequenz-Zündung diente ein Schweißgleichstromaggregat der Firma Messer-Griesheim.

In Abb. 7 sind die Leitungsverbindungen der Schmelzanlage und deren Bauteile schematisch dargestellt.



AF : Argongas-Flasche	M : Manometer	ST : Schmelzteller (pos. Pol)
AR : Argongas-Reiniger	SF : Sorptions-Falle	WF : Waschflasche
E : Elektrode (neg. Pol)	SG : Schweißgleichrichter	V : Ventil
LOR : Lichtbogen-Ofen-Rezipient	SP : Sorptions-Pumpen	

Abb. 7 Schema der Leitungsverbindungen der Schmelzanlage und deren Bauteile

Reinigung der Anlage

Die Teile der Schmelzanlage, die sich im Rezipientenvolumen befinden, oder Teile der Vakuum- und Schutzgasanlage sind, wurden vor dem Schmelzen einer Probenserie mit einem wasserverdünnten Lösungsmittel der Firma Tickopur zunächst ultraschallgereinigt, danach einer Ultraschallwäsche in Aceton unterzogen und mit Kimwipe-Tüchern der Firma Kimble und Clark (faserfrei) sorgfältig abgerieben, um Aceton-Rückstände zu vermeiden. Die Argonzuleitungen wurden mit Aceton ausgewaschen und danach drei Tage durch eine Hochvakuumanlage evakuiert.

Der Kupferschmelzteller wurde mit der Paste Unipol-Blau poliert und danach einer intensiven Ultraschallreinigung im Acetonbad unterzogen.

Befindet sich die Anlage länger als einen Tag nicht in Betrieb, so muß vor dem Beginn der Probenvorbereitungen die gesamte Anlage vollständig evakuiert werden. Das Argongasrohrsystem besitzt auf Grund seiner Anlage für den Betrieb mit und ohne Gas-Reiniger Teilstücke, in denen nach Einschalten des Reinigers "altes" Argon steht, das durch geringste Undichtigkeiten im Leitungssystem verunreinigt sein kann. Beim Belüften des Rezipienten mischt sich nachgereinigtes mit "altem" Argon unkontrolliert und führt zu sichtbaren Oberflächenverunreinigungen der Proben.

Da während des Schmelzens durch das Aufheizen der Kathodenelektrode nicht gelöste Stoffe abdampfen und die Schutzgasatmosphäre verunreinigen können, wird der Lichtbogen auf einer Gettersubstanz gezündet und erst nach dem Aufheizen über die Probe geführt. Hauptsächlich wurden Titan und Zirkon verwendet neben den Metallen, die als Getter wirken und gleichzeitig Wirtsmetall der herzustellenden Probe sind, wie für die vorliegende Arbeit La. Bei hohen Strömen dampft auch Titan oder Zirkon ab, schlägt sich auf den Proben nieder und wird unkontrolliert mit eingeschmolzen. Durch die Wahl des geeigneten Getters kann dieser Prozeß vermieden werden.

Proben

Die Forderung nach extrem hoher Reinheit der ESR-Proben ist begrenzt durch die Reinheit der Ausgangssubstanzen. Gerade für La-Metall hat sich in den letzten 15 Jahren gezeigt, daß mit zunehmend verbesserten Trennungsmethoden für die Seltenen Erden, insbesondere durch Spedding und Mitarbeiter, sich Sprungtemperatur, spezifische Wärme und Suszeptibilität deutlich geändert haben mit zunehmendem Reinheitsgrad.

Werkzeug:

Es wurde weitgehend mit eisenfreiem Werkzeug gearbeitet. Wenn sich dies nicht umgehen ließ, wurden die Proben nachträglich in einer Ätzlösung aus 1 Teil HNO_3 und 8 Teilen H_2O geätzt und in Aceton gespült.

Ausgangssubstanzen:

Das La-Metall wurde von der Firma Imanco bezogen. Sein Reinheitsgrad wurde mit 99,995% angegeben. Einige der magnetisch höher konzentrierten $\text{Gd}(\text{Eu})\text{LaAl}_2$ -Proben wurden mit nur 99,9% reinem Lanthan der Firma Rasmus hergestellt. Das Aluminium (Kryall) wurde über die Firma Siemens bezogen. Sein Reinheitsgrad wurde mit 99.9999% angegeben.

Gd und Eu mit einer Reinheit von 99.9% und Ce mit 99.99% sind von der Rare Earth Product Co geliefert worden.

Alle elementaren Komponenten einer Legierung wurden vor dem Einwiegen der stöchiometrischen Gewichtsverhältnisse sorgfältig von Oberflächenverunreinigungen durch Feilen, Ätzen und Waschen in Aceton befreit. Um Oxydation und Wasserstoffanlagerung während des Einwiegens so vernachlässigbar wie möglich zu halten, wurde insbesondere für die Seltenen-Erd-La-Legierungen auf eine Konzentrationsdefinierte Zuwaage der Verunreinigung verzichtet. Die Konzentrationsbestimmung wurde nachträglich vorgenommen.

Schmelzen

Die Gd(Eu)LaAl_2 Verbindungen wurden durch Zusammenschmelzen der Komponenten im oben beschriebenen Lichtbogenofen erhalten, wobei im ersten Schritt die Seltene-Erd-La-Verbindung hergestellt wurde. Um eine homogene Verteilung zu gewährleisten, wurden die Proben 3- bis 4mal umgeschmolzen. Im zweiten Schritt wurde die Legierung mit der stöchiometrischen Menge Aluminium zusammengesmolzen und ebenfalls wieder 3- bis 4mal umgedreht und aufgeschmolzen. Gewichtsverluste waren vernachlässigbar außer für die Eu-Proben, für die Konzentrationskorrekturen abgeschätzt und berücksichtigt wurden. Die Gesamtprobenmenge betrug zwischen 100 mg und 1 g.

Wesentlich schwieriger war die Präparation der kubischen La-Legierungen. Um die erste nahezu (> 95%) phasenreine Legierung zu erhalten, wurden 70 Versuche unternommen. Als Parameter wurden dabei im wesentlichen variiert: der Schmelzstrom, der Schutzgasdruck, die Verweilzeit des Lichtbogens über der Probe, und schließlich die Probengröße neben verschiedenen Wärmebehandlungen, wie sie bereits in der Literatur (57) beschrieben worden sind.

Als erfolgreiches Verfahren stellte sich heraus, zunächst die Legierung aus der Verunreinigung mit La mit einem maximalen Gesamtgewicht von 150 mg bei 15 Ampere zu schmelzen und 2mal umzuschmelzen. Danach wird die Probe zerteilt in 4 bis 6 nahezu gewichtsgleiche Teile, die einzeln sehr kurz aufgeschmolzen werden.

Grundsätzliche Schwierigkeiten traten nur beim Schmelzen der EuLa Legierungen auf. Bei dem angewandten Herstellungsverfahren stellten sich bei Konzentrationen unter 5⁰/oo Gewichtsverluste von über 30% der Europium-Einwaage ein, die mit abnehmender Nominalkonzentration noch stiegen.

Der Vorteil dieser Methode ist darin zu sehen, daß für diese Probengröße die Abschreckgeschwindigkeiten so groß sind, daß die metastabile fcc-Phase eingefroren wird und ein Ausscheiden oder Schwerkräftigeigerung der Verunreinigung verhindert wird. Der Nachteil liegt darin, daß im thermodynamischen Gleichgewicht der Schmelze immer Leerstellen vorhanden sind, die natürlich auch mit eingefroren werden, und, worauf später noch eingegangen wird, zu relativ hohen ESR-Restlinienbreiten beitragen. Das Ausheilen der thermischen Fehlstellen hat jedoch die Bildung der stabilen hexagonalen Phase zur Folge, so daß hier dieser Kompromiß eingegangen wurde, in dem allerdings auch die Ursache für das Aufbrechen des bottleneck bei relativ hohen (~ 800 ppm) Konzentrationen liegt.

Das Schmelzen der kubischen ThLa-Proben erfordert ein leicht modifiziertes Verfahren und ist problemloser. Es ist bekannt (58), daß mit zunehmender Th-Konzentration im La die kubische fcc-Phase stabilisiert wird. Das ermöglicht langsames Abkühlen der Probe nach dem Aufschmelzen. Man erreicht dadurch ein teilweises Ausheilen der thermischen Fehlstellen, geht aber die Gefahr ein, eine homogene Verteilung des Th im Probenvolumen zu verlieren.

Bestimmung der Konzentration

Für eine Reihe von GdLa und GdLaAl_2 Proben wurde eine sehr sorgfältige Einwaage der Komponenten durchgeführt. Durch Bestimmung der Konzentration aus der Sättigungsmagnetisierung ergaben sich Werte, die sich maximal bis zu 5% von den nominellen unterscheiden. Die Abweichungen lassen sich einmal dadurch erklären, daß sich die Sättigungsmagnetisierung für hohe Konzentrationen x ($x \approx 1\%$) auf $\pm 2\%$ und für kleine x ($x \approx 0,2\%$) auf 10% genau bestimmen läßt. Zum anderen wurde für die Konzentrationsbestimmung ein Sättigungsmoment für Gd von $7\mu_B$ angenommen. Messungen an Gd-Einkristallen (59) ergaben Werte von $7.3\mu_B$ bis $7.5\mu_B$. Maple (9) findet für $\text{GdLaAl}_2 \sim 7,15\mu_B$. Da für verdünnte Legierungen keine sicheren Werte vorliegen, wurde von $7\mu_B$ als theoretischem Wert für den $\text{Gd-}^8\text{S}_{7/2}$ -Grundzustand ausgegangen.

Im Rahmen dieser geringen Fehler ist die Übereinstimmung zwischen nomineller und durch Magnetisierungsmessungen bestimmter Konzentration gut. Für alle übrigen Proben wurde der nominelle Wert als tatsächliche Konzentration betrachtet.

Wegen der hohen Gewichtsverluste bei den EuLa und EuLaAl_2 Proben wurden atomadsorptionsspektroskopische Konzentrationsbestimmungen durchgeführt. Auf Grund von Interferenzen zwischen den Spektrallinien des La und des Eu ist die Bestimmung des Eu-Gehaltes in den Proben auch mit dieser Methode nur bis auf einige Prozent genau. Es ergibt sich jedoch Übereinstimmung innerhalb eines Fehlers

von $\pm 5\%$, der so ermittelten Konzentration mit dem Wert aus der Magnetisierungsmessung und dem Wert, den man errechnet, wenn man von der Eu-Einwaage den jeweils festgestellten Gewichtsverlust nach der Schmelze abzieht.

Für den größten Teil der EuLa-Proben wurden, daher die Konzentrationen nur noch aus der Sättigungsmagnetisierung unter der Annahme eines Sättigungsmoments von $7\frac{1}{2}\mu_B$ für Eu durchgeführt.

Die Gewichtsverluste beim Schmelzen der Ce- und Th-La Proben waren vernachlässigbar klein, so daß die nominelle Einwaage als tatsächliche Konzentration angenommen wurde.

Die Ergebnisse aus den Messungen der supraleitenden Sprungtemperatur T_c von La und LaAl₂ mit den einzelnen Verunreinigungen sind eine Bestätigung für die Annahme eines geringen Fehlers in der Konzentrationsangabe, der im Rahmen der Diskussion keine entscheidende Rolle spielt, so daß in den Diagrammen auf die Angabe des Fehlerbalkens verzichtet wird.

Probenvorbereitung für die ESR:

Die LaAl₂ Proben wurden in einem Achat-Mörser pulverisiert. Das Pulver wurde in Uhu-Plus oder signalfreiem Wachs in geeigneter Konzentration gebunden.

Die La Proben wurden ohne weitere Behandlung sofort nach der Schmelze in den Resonator gebracht und auf He-Temperatur heruntergekühlt, um Oberflächenverunreinigungen durch den Luft-Kontakt weitgehendst zu unterdrücken.

Probenqualität

Röntgenstrukturanalyse:

Die Strukturuntersuchung als Test für die Phasenreinheit wurde nach dem Debye-Scherrer Verfahren mit einem Philips X-Ray Generator durchgeführt. Die Zahl der Proportionaldetektorsonden-Impulse pro Zeiteinheit als Funktion des doppelten Bragg'schen Winkels 2θ wird direkt auf einen Schreiber gegeben. Nach

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad \text{mit } \lambda = \text{Cu-K}\alpha -$$

Wellenlänge, a = Gitterkonstante, $h-k-l$ = Miller'sche Indizes kann die Struktur mit bekanntem a und tabellierten (h,k,l) leicht überprüft werden (LaAl_5 : $\text{Fd}3m-O_h^7$ / La fcc : $\text{P}6_3/\text{mmc}-D_{6h}^4$). Hierzu wurden die LaAl_2 -Proben pulverisiert, um hohe Linienintensitäten zu erhalten. Da La nicht mechanisch behandelt werden durfte, erwies sich der Strukturnachweis als sehr viel aufwendiger und weniger aussagekräftig. Daher wurden nur einige Testproben untersucht.

Wegen der begrenzten Auflösung des Spektrometers können fremde Phasenanteile von $<5\%$ nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden.

Supraleitende Sprungcharakteristik:

Eine empfindlichere Methode zur Kontrolle der Probengüte ist die Messung der Magnetisierung in der Umgebung des supraleitenden Phasenübergangs bei kleinen Feldern. Mikroskopische Inhomogenitäten, Fehlstellen und Verspannungen ändern die Übergangscharakteristik durch Verschmieren des Sprunges.

Durch die oben beschriebenen Herstellungsverfahren konnte das Temperaturintervall, in dem die Probe aus der Normalleitung vollständig in die Supraleitung übergegangen ist, für die GdLaAl_2 -Proben auf 6/100 K, für EuLaAl_2 auf 2/10 K und für $\text{Gd}(\text{Eu,Ce,Th})\text{La}$ auf $< 2/10$ K gedrückt werden. Da die Supraleitungseigenschaften hauptsächlich durch den Volumeneffekt bestimmt sind und Oberflächeneffekte sehr viel weniger deutlich in Erscheinung treten, andererseits aber die Mikrowelleneindringtiefe in der Größenordnung von $1/\lambda$ liegt, läßt auch dieses Verfahren keine zweifelsfreie Aussage über die Probengüte zu, gemessen an den Forderungen eines ESR-Experiments.

Resonanzcharakteristik:

Deshalb wurde als letztes und entscheidendes Kriterium für die Probenqualität die Linienform des Resonanzsignals angesehen. Danach wurden Proben, die keine deutlichen Abweichungen von der reinen metallischen Resonanzsignalform aufwiesen, als phasenrein angenommen.

Magnetisierungsmessungen

Die Magnetisierungsmessungen wurden in einem Foner-Vibrationsmagnetometer (60) der Firma PAR durchgeführt.

- (1) Die Messung der Änderung der Magnetisierung als Funktion der Temperatur T am supraleitenden Phasenübergang diene hauptsächlich zur Kontrolle der Phasenreinheit und Homogenität. Die absolute Genauigkeit der gemessenen Sprungpunkte T_c beträgt wegen der Langzeit-Schwankungen des Spannungssignals vom Temperaturfühler (GaAs-Diode) $\sim \pm 2/10$ K. Der Eichfehler der Diode ist dagegen vernachlässigbar klein ($\pm 2/100$ K). Da die Schwankungen elektronische Ursachen haben und sich die Spannungs-Temperaturcharakteristik der Diode nicht verändert, ist der relative Temperaturfehler einer Einzelmessung gegeben durch den Fehler einer Eichkurve mit etwa $\pm 0,5\%$ und den Schwankungen des Temperaturgradienten zwischen Probe und Meßfühler mit $\pm 2/100$ K. Deshalb ist das Magnetometer trotz seiner absoluten Temperaturungenauigkeit gut geeignet, um die Sprungbreiten sorgfältig ausmessen zu können. Bei konstanten äußeren (elektronischen) Bedingungen sind auch die Differenzen der Sprungpunkte verschieden konzentrierter Proben während einer Meßreihe nur maximal um die Summe der Eichfehler falsch, also $\sim \pm 5/100$ K.

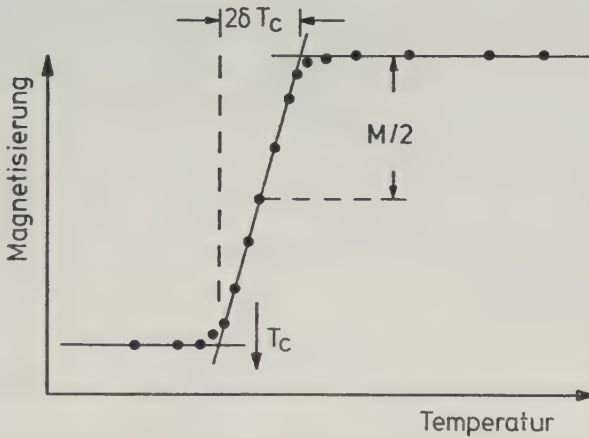
Deshalb ist der Fehler bei der Bestimmung der Sprungpunktabsenkung $\Delta T_c / \Delta x$ auch unabhängig vom relativ großen absoluten Fehler der Einzelmessung.

Zur Kontrolle wurden die Sprungpunkte einiger Proben auch in einer Gegeninduktivitätsmeßbrücke gemessen, und die Temperatur mit einer höheren absoluten Genauigkeit über die He-Dampfdruckkurve bestimmt. Es ergab sich, daß die aus den Magnetometermessungen ermittelten Sprungbreiten $2\delta T_C$ in jedem Fall um $\sim 30\%$ über den Werten aus der Brückenmessung lagen. Ursache hierfür ist das mit ~ 20 Gauss wesentlich höhere Magnetisierungsfeld des Magnetometers, das eine Verschmierung des Sprunges in die supraleitende Phase hinein bewirkt. Dadurch werden ebenso die systematischen Abweichungen ($1/10$ K) der T_C -Werte für jeweils eine Probe, gemessen in beiden Anordnungen, erklärt. (T_C -Magnetometer $<$ T_C -Induktionsbrücke). Die Ergebnisse sind um diesen systematischen Fehler korrigiert.

Definition:

Der supraleitende Sprungpunkt T_C wird definiert als der Mittelpunkt der Höhe der Magnetisierungskurve als Funktion der Temperatur beim Übergang von der normalleitenden in die supraleitende Phase. Das Temperaturintervall zwischen den Schnittpunkten der Extrapolation des linearen Teils des Übergangs mit der Magnetisierung im normalleitenden und supraleitenden Bereich wird als Sprungbreite $2\delta T_C$ bezeichnet, wie in Abbildung 8 skizziert.

o. 8a Auswertung des normalsupraleitenden Phasenübergangs und Definition des Sprungpunktes T_c .



(2) Zur Konzentrationsbestimmung aus der Sättigungsmagnetisierung wurde G als Funktion des externen Feldes H_0 bis 50 kG bei $T=1.6$ K gemessen. Fehler in der Größenordnung von $\pm 10\%$ wegen hauptsächlich apparativ bedingter Begrenzung der Meßgenauigkeit durch Probenhaltereffekte treten erst bei kleinen ($x < 10^{-4}$) Konzentrationen auf. Sie spielen damit für die Diskussion des bottleneck-Verhaltens der ESR Parameter keine wesentliche Rolle.

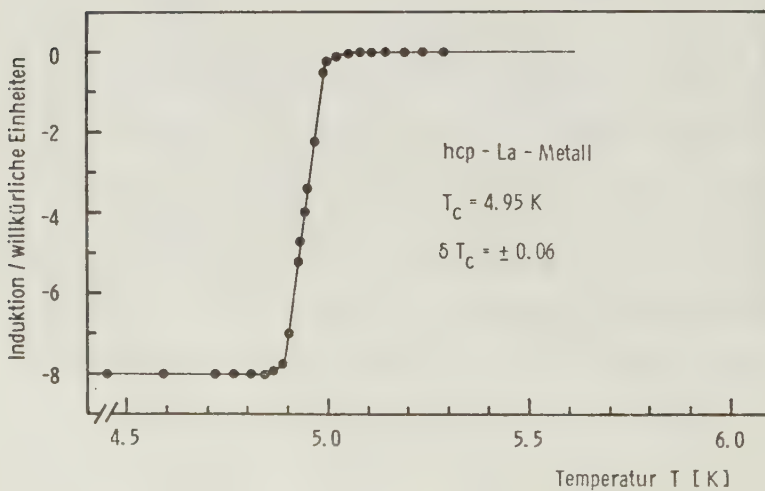
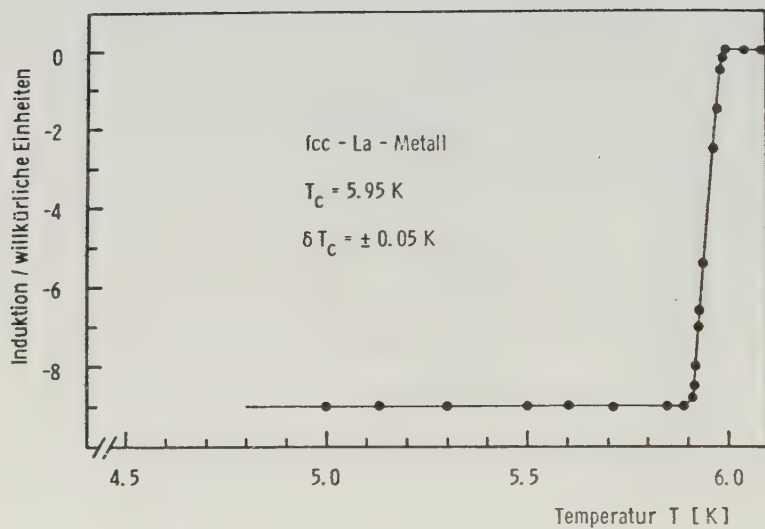


Abb. 8b Normal-supraleitender Phasenübergang für fcc- und dhcp-La

V. Ergebnisse und Diskussion

ESR am GdLa

Die Elektronenspinresonanzmessungen wurden ausschließlich bei X-Band Frequenzen und Temperaturen unterhalb 25K durchgeführt. Es wurden mehrere Proben einer Gd-Konzentration hergestellt und untersucht. In den Abbildungen werden die Ergebnisse für die Linienbreiten DH und g-Faktoren der Übersichtlichkeit halber durch einen Punkt als Funktion der Konzentration repräsentiert, und zwar durch den Meßwert mit dem kleinsten Fehler. Weitere Ergebnisse von Messungen an Proben gleicher Konzentration lagen in fast allen Fällen innerhalb des halben angegebenen Fehlers. Das ESR-Spektrum von GdLa ist ein Einlinienspektrum mit lorentzförmiger metallischer Resonanzlinienform (Abb. 9).

Die experimentellen Ergebnisse für die Linienbreiten DH lassen sich empirisch darstellen durch

$$DH = a + bT \quad (7)$$

a ist die in guter Näherung im gemessenen Temperaturintervall temperaturunabhängige Restlinienbreite. Ursache für das Vorhandensein der Restlinienbreite wird hauptsächlich eine inhomogene Linienverbreiterung durch die nicht vollständig austauschverschmälerte Feinstrukturaufspaltung sein.

Gitterfehler und Fremdverunreinigungen in der Probe begünstigen lokale Störungen der Gittersymmetrie und damit auch eine "Verschmierung" der g-Faktoren durch unterschiedlich starke Kristallfeldeinflüsse. Homogene Linienverbreiterungen durch Spin-Bahn-Wechselwirkung der lokalisierten Momente mit dem Bahnmoment der

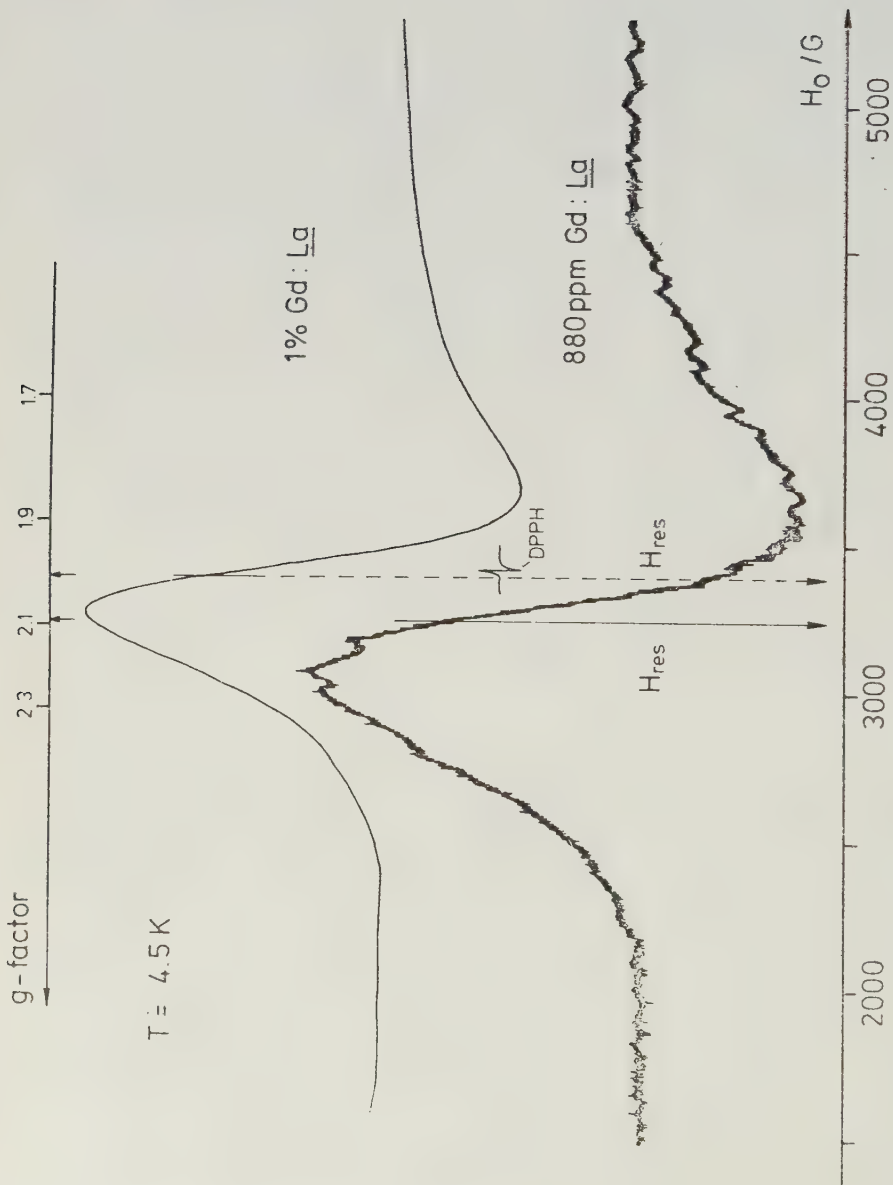


Abb. 9 Resonanzlinien (X-Band) von 1% Gd:La und 880 ppm Gd:La bei $T = 4,5 \text{ K}$

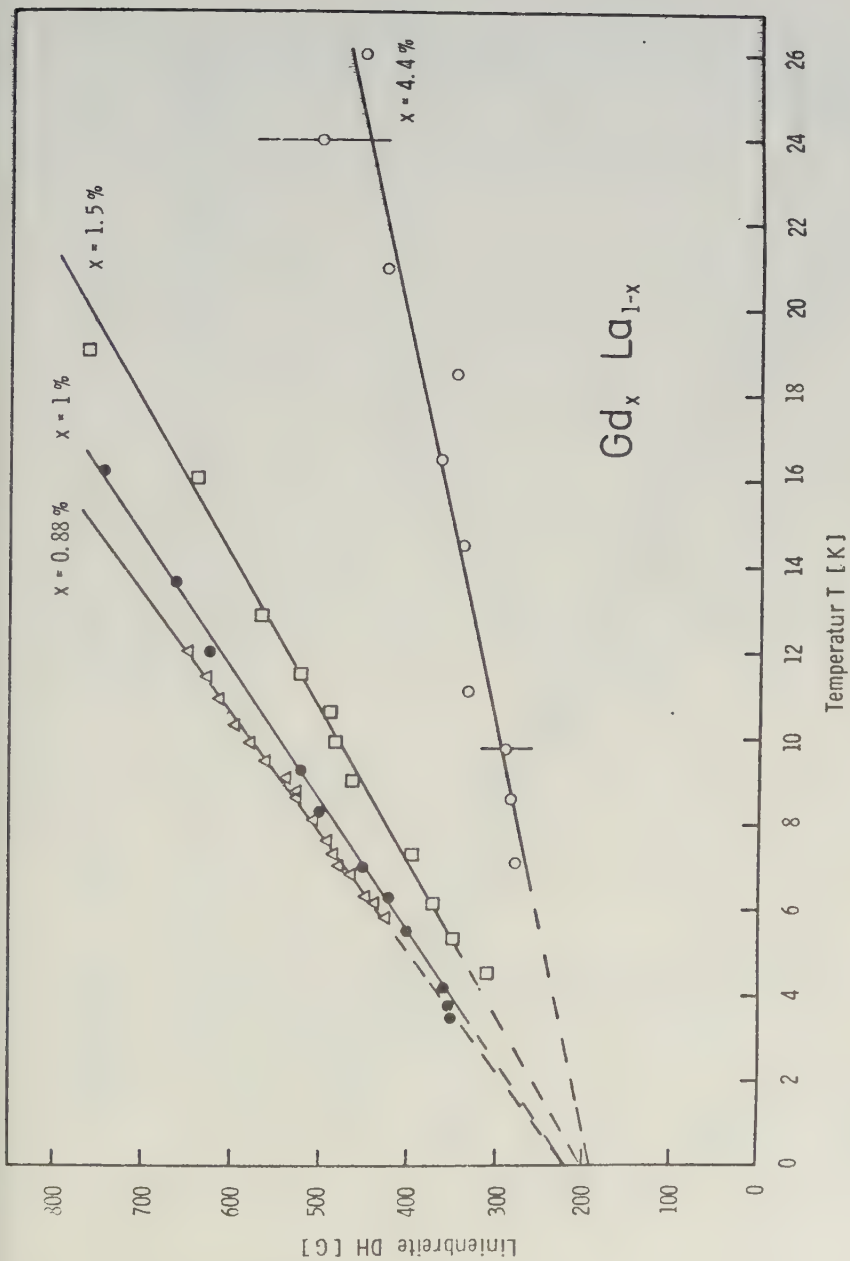


Abb. 10 a

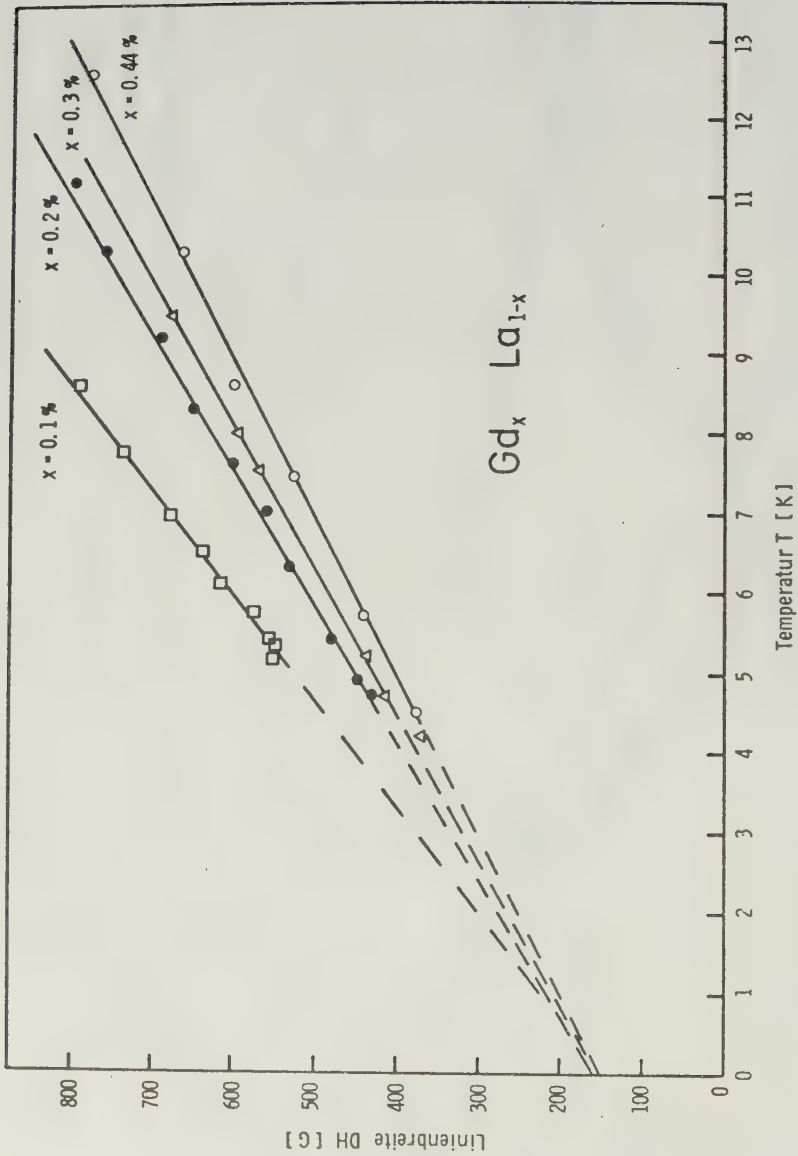


Abb. 10 b

Wirtionen und durch Phononen induzierte direkte Relaxationen an das Kristallgitter δ_{iL} können ebenfalls zur Restlinienbreite beitragen. Diese Prozesse werden jedoch im allgemeinen vernachlässigbar sein (80) gegen die Austauschrelaxation.

In den Abbildungen 10a und 10b ist die Linienbreite DH in Abhängigkeit von der Temperatur T aufgetragen für verschiedene Gd-Konzentrationen x. Das Ansteigen der thermischen Linienverbreiterung $b=DH/T$ mit abnehmender Gd-Konzentration ist kennzeichnend für die Änderung des bottleneck-Parameters. Die Unterdrückung der Korringa-Relaxation δ_{ie} wird aufgehoben durch Vermindern der Austauschrelaxation δ_{ei} der Leitungselektronen zu den magnetischen Verunreinigungen. Die g-Faktoren der Gd-Resonanz sind ebenfalls konzentrationsabhängig, jedoch für eine feste Konzentration x temperaturunabhängig. Aus der optimalen Anpassung der theoretischen bottleneck-Funktionen

$$\Delta g = \left(\frac{\delta_{eL}}{\delta_{ei} + \delta_{eL}} \right)^2 \Delta g_{max} \quad (\text{Abb. 11}) \quad (8)$$

und

$$b = \left(\frac{\delta_{eL}}{\delta_{ei} + \delta_{eL}} \right) b_K \quad (\text{Abb. 12}) \quad (9)$$

an die experimentellen Ergebnisse erhält man die Relaxationsraten δ_{ei} und δ_{eL} , und die isothermen Werte für die g-Verschiebung g_{max} und der Korringa-Verbreiterung b_K .

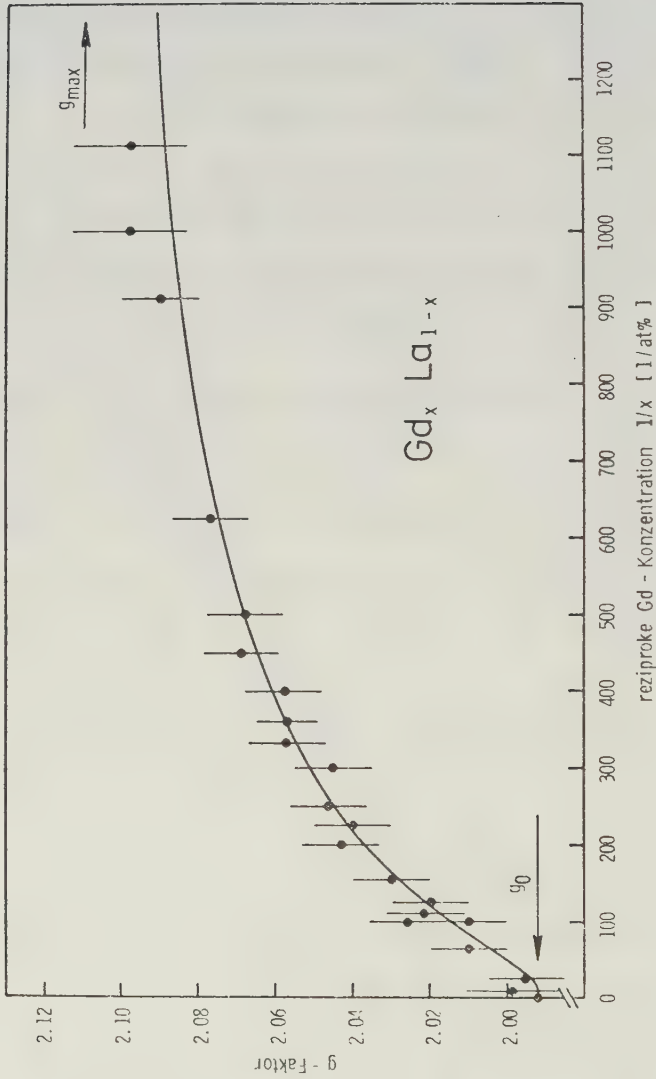


Abb. 11

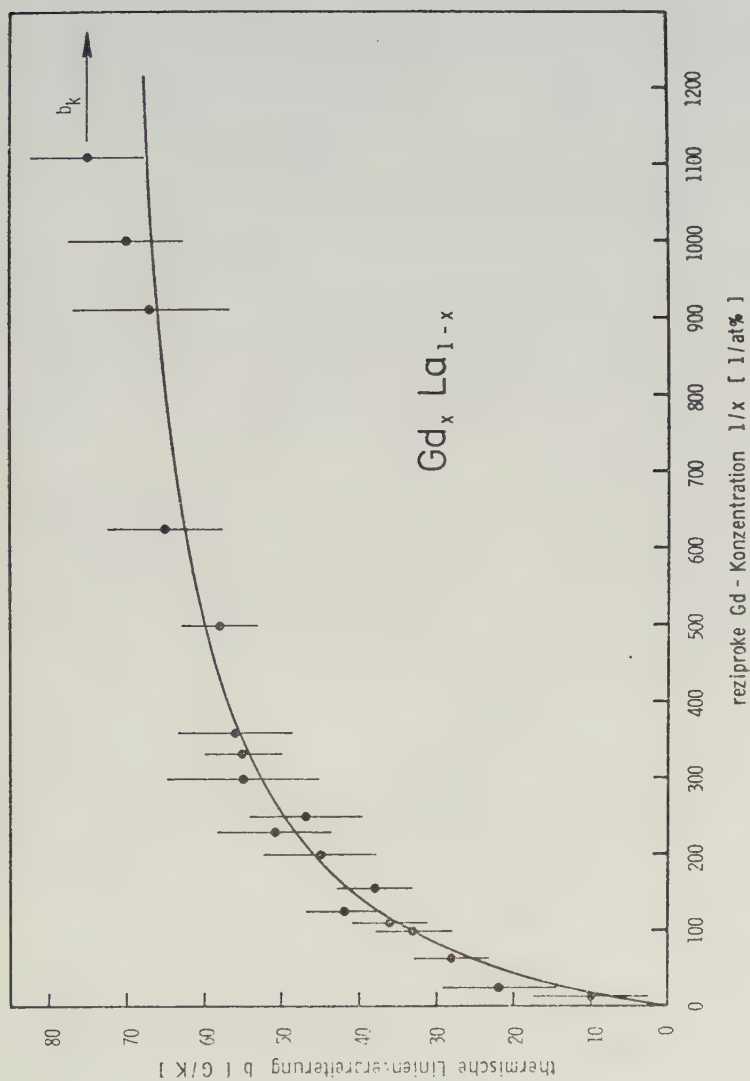


Abb. 12

Die Meßergebnisse zeigen, daß der bottleneck nicht vollständig aufgebrochen werden konnte. Dies wäre erst der Fall für Konzentrationen $x \ll 800$ ppm. Die dadurch vorhandene Unsicherheit in der Anpassung ($g_{\max}$ und b_K sind nicht eindeutig festgelegt) wird dadurch abgeschwächt, daß die Anfangssteigung von $b=f(1/x)$ mit b_K und δ_{ei} korreliert ist und somit eine dritte Bedingung für die Bestimmung der ESR-Parameter darstellt. In einer ersten Näherung kann aus dieser Anfangssteigung $b(1/x)$ die Größenordnung der Leitungselektronen-Gitterrelaxationsrate abgeschätzt werden. Für GdLa ergibt sich hieraus

$$\delta_{eL}^0 \approx 7 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1} \quad (10)$$

Aus der Anpassung ergeben sich schließlich folgende Resultate für GdLa

$$\Delta g_{\max} = +0,12 \pm 0,01 \quad (11)$$

$$b_K = (75 \pm 7) \text{ G/K} \quad (12)$$

$$\delta_{eL}^0 = (7 \pm 2) \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1} \quad (13)$$

$$\delta_{ei} = (9 \pm 2) \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1} \cdot x, \quad (x \text{ in } \%) \quad (14)$$

Die konzentrationsabhängige Restlinienbreite a liegt zwischen

$$150 \text{ G} \leq a \leq 225 \text{ G}$$

Die positive g -Verschiebung bedeutet wegen $g_{\max} = N(E_F) \cdot J_{sf}$ eine ferromagnetische Kopplung zwischen den Spins der Leitungselektronen und dem Spin der lokalisierten Momente. Die von Harris et al. (72) durchgeführten Messungen mit einem g -Faktor von 1.995 lassen nur den Schluß zu, daß in diesen Experimenten der ESR-bottleneck nicht aufgebrochen werden konnte.

Aus dem Wert für die thermische Linienverbreiterung b_K erhält man die Korringa-Relaxationsrate δ_{ie} von den lokalisierten Momenten zu den Leitungselektronen:

$$\delta_{ie} = \frac{g \mu_B}{\hbar} T \cdot b_K \quad (15)$$

$$\delta_{ie} = (1.3 \pm 0.1) \cdot 10^9 \text{ sec}^{-1} \cdot T/K \quad (16)$$

Wegen des Austausch-enhancement zwischen den Leitungselektronen-spins ist die Korringa-Rate überhöht durch $K(\alpha)/(1-\alpha)^2$

$$\delta_{ie}' = \frac{\pi}{\hbar} N_0^2(E_F) \langle J_{sf}^2(q) \rangle k_B T \cdot K(\alpha) \frac{1}{(1-\alpha)^2} \quad (17)$$

Für eine Interpretation der Resultate im Zusammenhang mit der Austauschwechselwirkung auf der Grundlage der im Abschnitt I.2 und I.3 entwickelten theoretischen Modellvorstellungen werden im folgenden Abschnitt zuerst die Parameter $N_0(E_F)$, $K(\alpha)$ und α abgeschätzt.

Zustandsdichte

Die Zustandsdichte ergibt sich aus der spezifischen Wärme γ unter Berücksichtigung der Elektron-Phonon-Wechselwirkungskonstanten λ aus

$$N_0(E_F)(1+\lambda) = 0.2122 \gamma \quad (18)$$

wenn γ in $\text{mJ/Mol} \cdot \text{K}^2$ eingesetzt wird.

Die Kopplungskonstante λ wird berechnet mit der Formel (I.2.(19)) nach McMillan (35)

$$\lambda = 0.9 \quad (19)$$

Mit $\gamma(\text{fcc-La}) = 11.5 \text{ mJ/Mol} \cdot \text{K}^2$ beträgt die "nackte" Zustandsdichte an der Fermikante

$$N_0(E_F) = 1.3 \text{ Zustände/eV} \cdot \text{Spin} \quad (20)$$

während die überhöhte $N(E_F) = 2.44 \text{ Zustände/eV} \cdot \text{Spin}$ ergibt.

(Die Bezeichnung 1/Spin bedeutet: 1/Spinrichtung·Gitterplatz).

Suszeptibilität und enhancement Faktor α

Der Unterschied zwischen der Zustandsdichte $N_0(E_F)$ aus der Messung der spezifischen Wärme und dem Wert für $N(E_F)$, der sich aus der Spinsuszeptibilität des Wirtsmetalls bestimmen läßt, wird durch die Elektron-Elektron-Kopplungskonstante α erklärt.

Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität für die fcc- und dhcp-Phase vom La-Metall (Abb. 13) ist charakteristisch für ein Übergangsmetall wie La mit einem schmalen Band hoher Zustandsdichte an der Fermikante. Ältere Messungen von χ^{La} (81)(82) zeigen zwar ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit zwischen 4K und 300K, jedoch keine so deutliche Trennung zwischen den beiden Phasen. Die Vermutung liegt nahe, daß die Messungen für diese Arbeit an Proben mit höherer Phasenreinheit der beiden La-Modifikationen durchgeführt wurden. Nimmt man als Ursache für die höhere Suszeptibilität der fcc-Phase die größere Dichte von β -La und damit eine höhere Zustandsdichte an der Fermikante an, wird

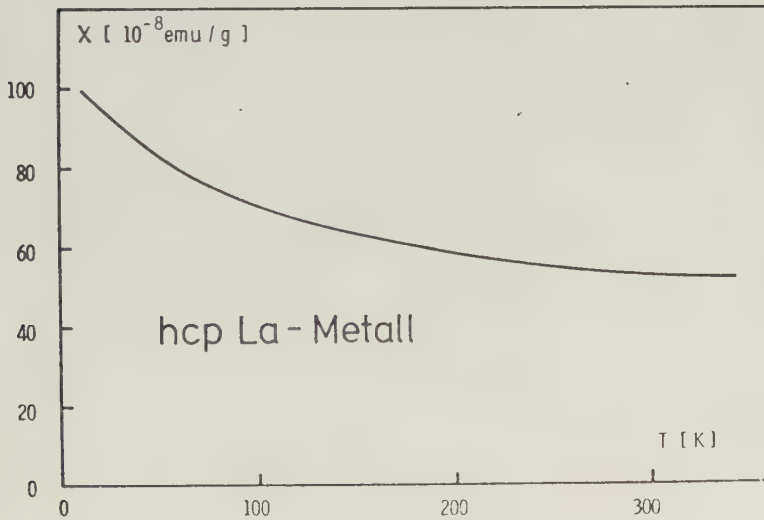
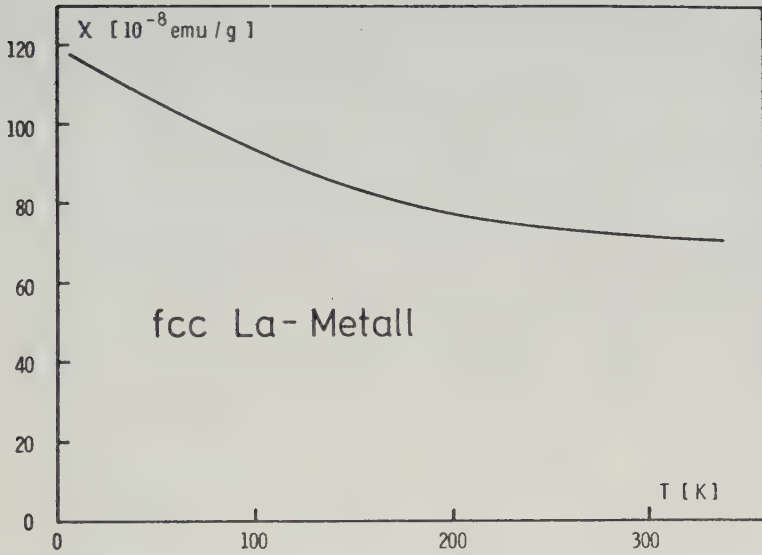


Abb. 13 Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von fcc- und dhcp-La

dies gut bestätigt durch sorgfältige Messungen der spezifischen Wärme an nahezu phasenreinen Modifikationen von Johnson und Finnemore (14), die einen ebenfalls um $\sim 25\%$ geringeren Wert für die dhcp-Phase des La finden.

Die gemessene Suszeptibilität kann aufgeteilt werden (im Sinne eines "rigid-band" Modells) in folgende Beiträge (83)

$$\chi(T) = \chi_s^{\text{spin}} + \chi_d^{\text{spin}}(T) + \chi_{\text{dia}} + \chi_{\text{orb}} + \chi_L \quad (21)$$

χ_s^{spin} und $\chi_d^{\text{spin}}(T)$ sind die Pauli-Spinsuszeptibilitäten der Leitungselektronen mit s- und d-Charakter, χ_{dia} ist der Diamagnetismus der Ionenrümpfe, χ_{orb} ist der feldinduzierte Bahnmagnetismus der "d"-Elektronen und χ_L der Landau'sche Diamagnetismus der Leitungselektronen $-\frac{1}{3}$ der Spinsuszeptibilität. χ_{dia} , χ_{orb} und χ_L tragen nicht zur Zustandsdichte bei und müssen vom Meßwert abgezogen werden. Shaltiel (84) hat gezeigt, daß Orbitalbeiträge auch zum g-Faktor der Resonanz am GdLaRu_2 nur vernachlässigbar beitragen. Es wird angenommen, daß dies grundsätzlich gilt und daher nur Spinbeiträge zur Suszeptibilität zu berücksichtigen sind. χ_{orb} kann in keiner Weise berechnet werden und muß daher sehr grob abgeschätzt werden, indem davon ausgegangen wird, daß der von Shaltiel angegebene Wert $\chi_{\text{orb}}^{\text{La}} \leq 70 \cdot 10^{-6} \text{ emu/Mol}$ (84) eine obere Grenze ist. χ_{dia} wird den Tabellen des Landolt-Börnstein (85) entnommen. $\chi_{\text{dia}} = -20 \cdot 10^{-6} \text{ emu/Mol}$.

Die Messungen ergeben:

$$\chi_{\text{exp}}(300\text{K}) = 96.5 \times 10^{-6} \text{ emu/Mol} \quad (22)$$

$$\chi_{\text{exp}}(5\text{K}) = 163.3 \times 10^{-6} \text{ emu/Mol} \quad (23)$$

Da χ_{orb} , $\chi_{\text{s}}^{\text{spin}}$, χ_{L} und χ_{dia} in erster Näherung temperaturabhängig sind, wird $\chi_{\text{s}}^{\text{spin}}$ aus der Hochtemperatursuszeptibilität bestimmt und $\chi_{\text{d}}^{\text{spin}}$ dem zusätzlichen Beitrag zur Tieftemperatursuszeptibilität zugeordnet,

$$\chi_{\text{exp}}^{300\text{K}} = \chi_{\text{s}}^{\text{spin}} - \frac{1}{3}\chi_{\text{s}}^{\text{spin}} - \chi_{\text{dia}} - \chi_{\text{orb}}$$

Mit $\chi_{\text{orb}} = 70 \times 10^{-6} \text{ emu/Mol}$ ergibt sich

$$\chi_{\text{s}}^{\text{spin}} = 70 \times 10^{-6} \text{ emu/Mol} \quad (24)$$

$$\chi_{\text{d}}^{\text{spin}} = 67 \times 10^{-6} \text{ emu/Mol} \quad (25)$$

$$\text{also } \chi_{\text{total}}^{\text{spin}} = 137 \times 10^{-6} \text{ emu/Mol} \quad (26)$$

Vernachlässigt man den Orbitalbeitrag, erhält man eine Abschätzung für die obere Grenze der Spinsuszeptibilität:

$$\chi_{\text{s}}^{\text{spin}} = 175 \times 10^{-6} \text{ emu/Mol} \quad (27)$$

$$\chi_{\text{d}}^{\text{spin}}(5\text{K}) = 67 \times 10^{-6} \text{ emu/Mol} \quad (28)$$

$$\text{und damit } \chi_{\text{total}}^{\text{spin}} = 242 \times 10^{-6} \text{ emu/Mol} \quad (29)$$

Nach

$$\chi_{\text{total}}^{\text{spin}} (1-\alpha) = N_0(E_F) \cdot 2\mu_B^2 \cdot N_0 \quad (30)$$

werden die Werte für die Elektron-Elektron-Kopplungskonstante berechnet:

$$\text{aus (26)} \quad \chi^{\text{spin}}: \quad \alpha = 0,4 \quad (31)$$

$$\text{aus (29)} \quad \bar{\chi}^{\text{spin}}: \quad \bar{\alpha} = 0,65 \quad (32)$$

Da man für La davon ausgehen muß, daß ein endlicher Wert $\chi_{\text{orb}} \approx 70 \times 10^{-6}$ emu/Mol zur Suszeptibilität χ_{exp} beiträgt, wird angenommen, daß mit $0,4 \leq \alpha \leq 0,65$ das enhancement durch

$$\chi = 0,5 \quad (33)$$

beschrieben werden kann.

Nach Shaw und Warren (40) erhält man dann für $K(\alpha)$

$$K(\alpha) = 0,6 \quad (34)$$

Für die oben angegebenen Grenzen für α variiert $K(\alpha)$

$$0.7 > K(\alpha) > 0.5 \quad (35)$$

Da $K(\alpha)$ entscheidend von der Wahl des effektiven Wechselwirkungspotentials $V(q)$ abhängt, ergibt sich grundsätzlich eine mit (35) vergleichbare Modellunsicherheit, so daß auch bei genauerer Kenntnis von α die Grenzen der Interpretation der experimentel-

len Größen immer durch die sinnvolle Wahl von $K(\alpha)$ gesteckt sind.

Legt man der Berechnung des Austauschparameters J_{sf} die enhance-ment-Faktoren $\alpha = 0,5$ und $K(\alpha) = 0,6$ zugrunde, erhält man:

(a) aus der isothermen Linienverbreiterung b_K

$$J_{sf}^b = 0,031 \text{ eV} = 31 \text{ meV} \quad (36)$$

(b) aus der maximalen g-Verschiebung $\Delta g_{\max}$

$$J_{sf}^{\Delta g} = +0,046 \text{ eV} = 46 \text{ meV} \quad (37)$$

Für diese Differenz können drei Gründe verantwortlich sein:

- (1) $K(\alpha)$ und/oder α sind ungeeignet bestimmt.
- (2) die Vernachlässigung der q-Abhängigkeit von J_{sf} ist eine zu starke Einschränkung, die Wechselwirkung ist nicht punktförmig.
- (3) ein zusätzlicher positiver Beitrag zur g-Verschiebung, der nicht von der Austauschkopplung erzeugt wird, sondern z.B., entgegen der Annahme, durch Bahnbeiträge der Leitungselektronenssuszeptibilität oder durch Spin-Bahn-Kopplung des Wirtes (86)

Eine einfache Erklärung findet man, wenn man im Rahmen des Modells von Shaw und Warren (40) annimmt, daß enhancement nur für $q \rightarrow 0$ auftritt, dann ergibt sich für $K(\alpha)$ gerade

$$K(\alpha) = (1-\alpha)^2 = 0,25 \quad (38)$$

Das bedeutet auch, daß die Korringa-Rate durch das enhancement nicht beeinflußt wird. Daraus ergibt sich für J_{sf} aus

(a) der thermischen Linienverbreiterung b_K

$$J_{sf}^b = 0,044 \text{ eV} = 44 \text{ meV} \quad (39)$$

(b) der g-Verschiebung $\Delta g_{\max}$

$$J_{sf}^{Ag} = +0,046 \text{ eV} = 46 \text{ meV} \quad (40)$$

Aus der experimentellen Bestimmung der Sprungpunktsabsenkung des supraleitenden Übergangs für das magnetisch verdünnte GdLa , ergibt sich eine weitere Möglichkeit, die effektive Austauschwechselwirkung zu erhalten. In Abb. 14 ist der Sprungpunkt T_c für $\text{Gd}_x\text{La}_{1-x}$ als Funktion der Konzentration aufgetragen.

Für die Anfangsabsenkung findet man:

$$\left| \frac{\Delta T_c}{\Delta x} \right| = (4.0 \pm 0.2) \text{ K/at\%} \quad (41)$$

und daraus:

$$J_{sf}^{AG} = 0,052 \text{ eV} = 52 \text{ meV} \quad (42)$$

Die Streuung der Leitungselektronen an den lokalisierten Momenten, beschrieben durch den Paarbrechungsparameter $\mathcal{J}_{ei}^{AG}$, ist der gleiche Prozeß, der in der ESR durch die Overhauserrelaxationsrate $\mathcal{J}_{ei}^{ESR}$ das bottleneck-Verhalten beeinflusst.

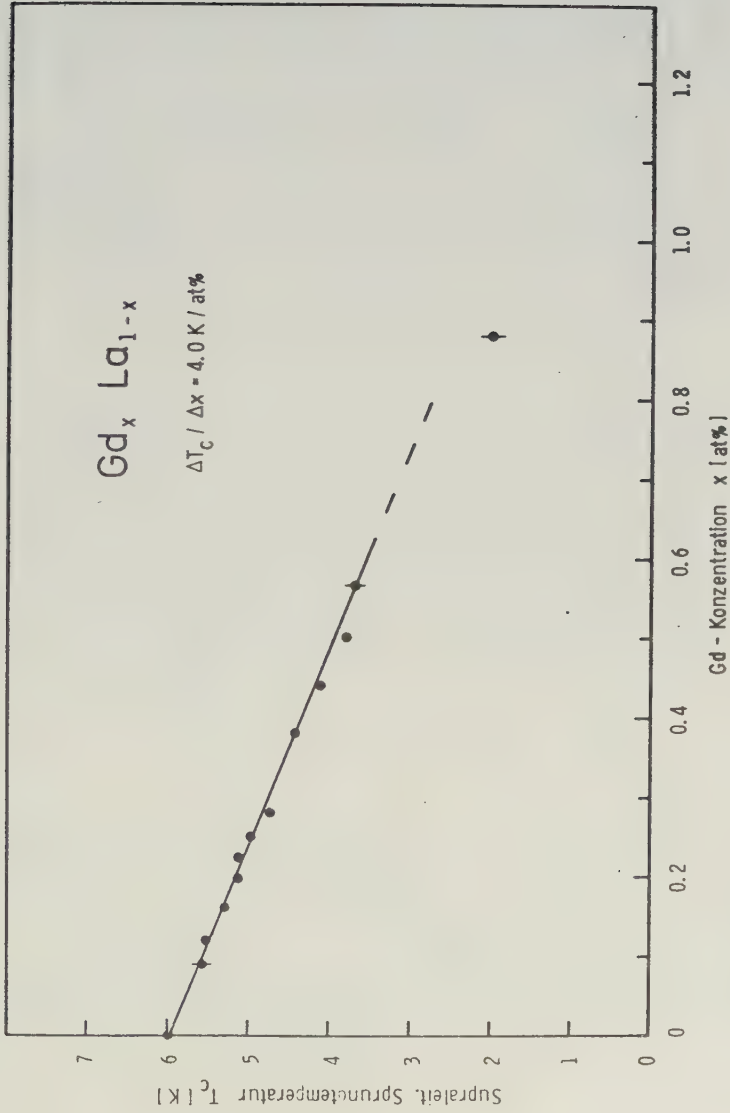


Abb. 14

Mit δ_{ei}^{ESR} kann, ohne für die Interpretation begrenzende Annahmen zu machen, die Absenkung bestimmt werden zu

$$\left| \frac{\Delta T_c}{\Delta x} \right|_{ESR} = (4,1 \pm 0,5) K / \text{at}\% \quad (43)$$

in guter Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen Wert von 4 K/at%. Die Übereinstimmung der Austauschparameter folgt zwangsläufig:

$$J_{sf}^{\delta ei} = 0,053 \text{ eV} = 53 \text{ meV} \quad (44)$$

Die Unterschiede in den Austauschparametern sind geringer als 15% und sind damit in gleicher Größenordnung wie die experimentellen Fehler und Unsicherheit in der Bestimmung der enhance-ment Faktoren α und $K(\alpha)$. Die Ergebnisse können also konsistent mit der Wahl von $K(\alpha)$ als q-unabhängig durch eine isotrope, stark lokalisierte Wechselwirkung J_{sf} beschrieben werden.

ESR am EuLa

Für Eu wurde die ESR zum ersten Mal im reinen kubischen La-Metall nachgewiesen und konzentrationsabhängig gemessen. Da Eu^{2+} wie Gd^{3+} einen $^8S_{7/2}$ Grundzustand in metallischer Umgebung besitzt, wird erwartungsgemäß das ESR-bottleneck-Verhalten der Resonanz beobachtet. In Abb. 15 sind die experimentellen Ergebnisse für

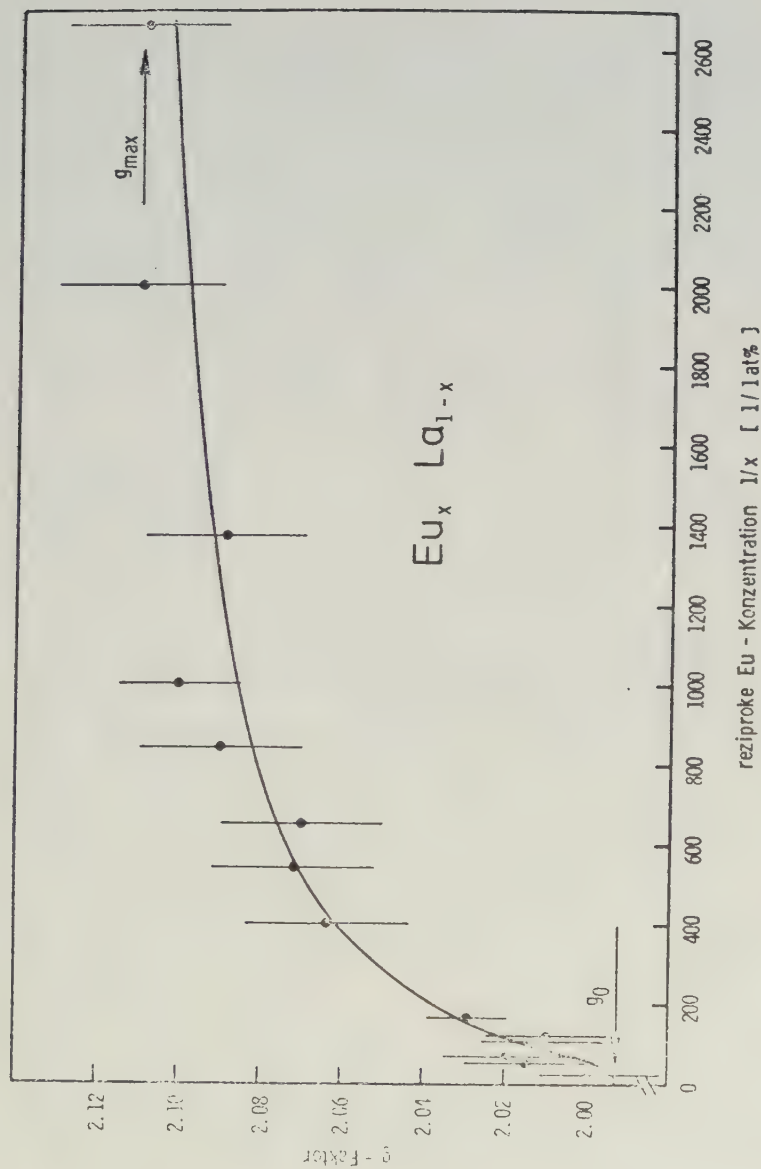


Abb. 15

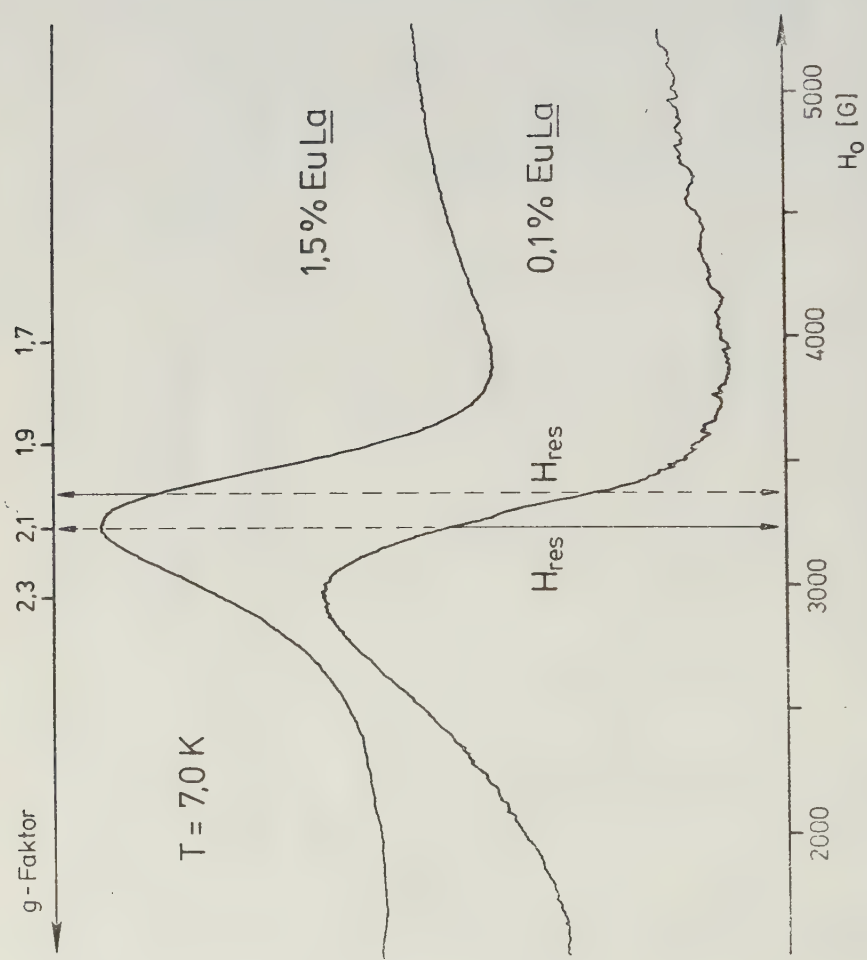


Abb. 15a Resonanzlinien (X-Band) von 1,5% Eu:La und 0,1% Eu:La bei $T=7.0 \text{ K}$

die g-Faktoren in Abhängigkeit von der reziproken Eu-Konzentration aufgetragen, und Abb. 15a gibt die Resonanzlinien einer 1,5% Eu:La- und einer 0,1% Eu:La-Probe wieder mit den deutlich voneinander verschiedenen g-Faktoren bzw. Resonanzfeldern H_{res} .

Die Angabe der thermischen Linienverbreiterung b ist nur für zwei Konzentrationen möglich

1% Eu <u>La</u>	$b = 17 \text{ G/K}$
0.8% Eu <u>La</u>	$b = 26 \text{ G/K}$

Die Restlinienbreite a betrug für beide Proben $a \sim 400 \text{ G}$.

Die Messungen an Proben kleinerer Konzentration konnten nur in einem schmalen Temperaturintervall von 5K bis 7K durchgeführt werden, was keine eindeutige Bestimmung der Steigung b erlaubt. Bei höheren Temperaturen wächst der Einfluß von Störsignalen oder einer möglicherweise für Eu stärkeren Feinstrukturaufspaltung im La, so daß eine zweifelsfreie Bestimmung von Resonanzfeld und Linienbreite wegen der starken inhomogenen Linienverbreiterung nicht möglich war. Der Übergang der Proben in die supraleitende Phase und das damit verbundene Auftreten eines intensiven Absorptionssignals auf der Niedrigfeldseite der Resonanzkurve läßt auch im Bereich tieferer Temperaturen ($T < 5K$) keine Bestimmung der thermischen Linienverbreiterung zu.

Die Ergebnisse, die sich aus der Anpassung der bottleneck-Funktion an die Meßpunkte ergeben, sind auf Grund der fehlenden Werte für die thermische Linienverbreiterung b mit einer größe-

ren Unsicherheit behaftet als die Ergebnisse für GdLa:

$$\Delta g_{\max} = +0,12 \pm 0,01 \quad (41)$$

b_k nicht bestimmbar

$$\delta_{ei} = 9(3) \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1} \cdot x \quad (46)$$

$$\delta_{eL}^0 = 7(3) \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1} \quad (47)$$

stimmen jedoch mit diesen überein. Für δ_{eL}^0 ist diese Tatsache verständlich, da die Leitungselektronen-Gitter-Relaxations-Rate im wesentlichen eine Wirtseigenschaft ist.

Die Annahme, daß die Relaxationsrate δ_{ei} von den Leitungselektronen zurück zu den lokalisierten Momenten interpretiert werden kann als Paarbrechungsparameter der AG-Theorie, führt zu einem Widerspruch der hieraus ermittelten Sprungpunktabsenkung von

$$\left| \frac{\Delta T_c}{\Delta x} \right|_{ESR} = (4.1 \pm 1.0) \text{ K/at\%} \quad (48)$$

mit der experimentell bestimmten (Abb. 16) Anfangsabsenkung

$$\left| \frac{\Delta T_c}{\Delta x} \right|_{exp} = (2.1 \pm 0.3) \text{ K/at\%} \quad (49)$$

Darauf wird in der Diskussion noch ausführlicher eingegangen.

Mit den enhancement-Faktoren, die im vorangegangenen Abschnitt für La gefunden wurden, ergeben sich folgende Werte für die Austauschparameter ($\alpha=0,5$, $K(\alpha)=0,25$, $N_O(E_F)=1,3$)

$$(a) \text{ aus } \Delta g_{\max} \quad J_{sf}^{Ag} = 0,046 \text{ eV} = 0,46 \text{ meV} \quad (50)$$

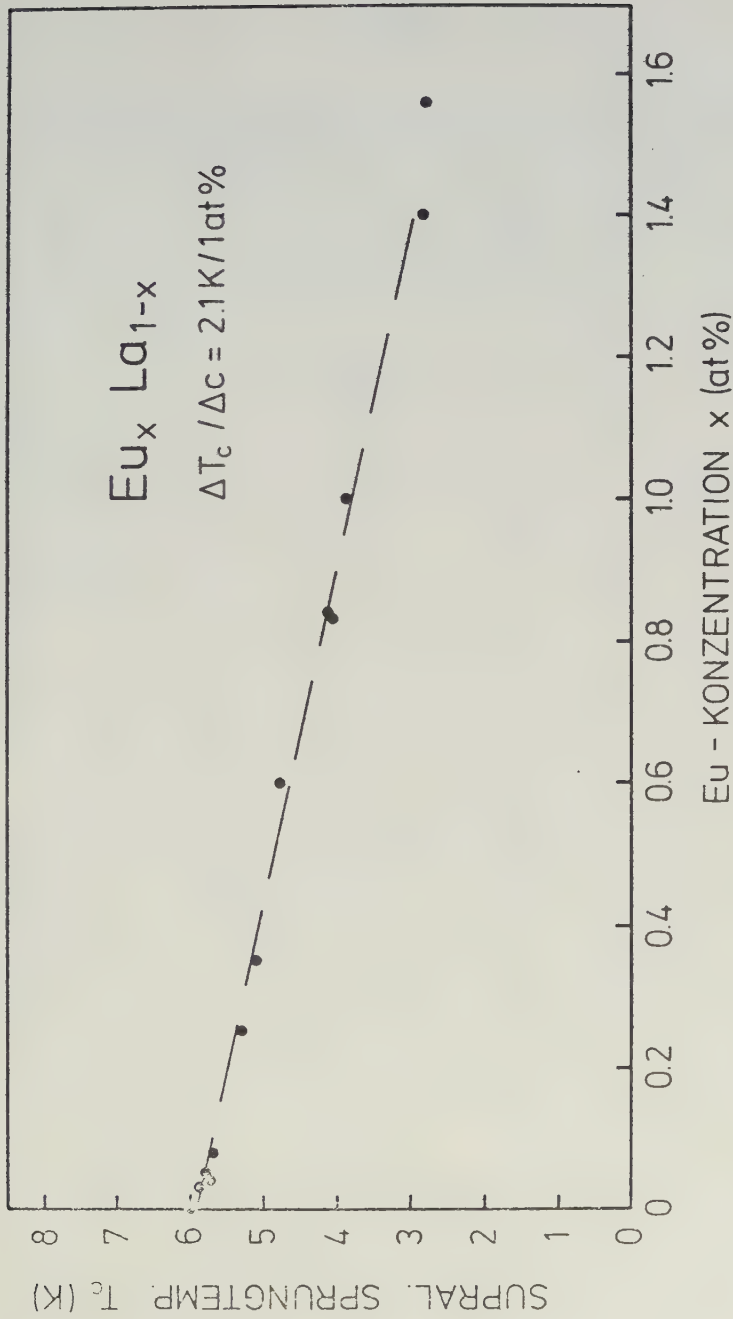


Abb. 16

- (b) aus der Rückrelaxationsrate δ_{ei} der Leitungselektronen zu den lokalisierten Momenten, wenn sie allein Folge der Austauschwechselwirkung wäre

$$J_{sf}^{\delta_{ei}} = 0,053 \text{ eV} = 53 \text{ meV} \quad (51)$$

- (c) aus der Sprungpunktsabsenkung (AG)

$$J_{sf}^{AG} = 0,038 \text{ eV} = 38 \text{ meV} \quad (52)$$

Der Unterschied der Austauschparameter aus (a), (b) und (c) liegt zwar in der Größenordnung der Fehler von $\pm 20\%$, der Vergleich der aus dem ESR-Parameter δ_{ei} ermittelten Sprungpunktsabsenkung (Gleichung 48) mit dem experimentellen Wert (Gleichung 49) gibt jedoch einen deutlichen Hinweis darauf, daß dieser Unterschied grundsätzlicher Natur sein kann.

Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengefaßt.

Ergänzend sei hierzu erwähnt, daß der von Gumprecht (76) aus Mössbauer-Messungen gefundene Wert für das Produkt aus der Zustandsdichte und dem Austauschintegral von $N_o(E_F) \cdot J_{sf} = 5.7(6) \cdot 10^{-2}$ gut mit den hier gefundenen Werten von $6(1) \cdot 10^{-2}$ übereinstimmt, daß die ESR aber als zusätzliche Information das positive Vorzeichen der Austauschwechselwirkung geliefert hat.

Tabelle II. Überblick über die experimentellen Ergebnisse für Gd(Eu)La

Parameter	GdLa	EuLa
$\Delta g_{\max}$	+0,12(1)	+0,12(1)
b_K [G/K]	75(7)	-
$a_{\min}/a_{\max}$ [G]	150/225	300/>600
δ_{ie} [$10^9 \text{sec}^{-1} \text{K}^{-1}$]	1,3	-
δ_{eL} [10^{11}sec^{-1}]	7(2)	7(3)
δ_{ei} [$10^{11} \text{sec}^{-1}/\text{at}\%$]	9(2)	9(3)
λ	0,9	0,9
$N_O(E_F)$ [Zust./eV·Spin]	1,3	1,3
$N(E_F)$ [Zust./eV·Spin]	2,44	2,44
α	0,5	0,5
$K(\alpha)$	0,25	0,25
J_{sf}^b [meV]	44	-
$J_{sf}^{\Delta g}$ [meV]	46	46
J_{sf}^{AG} [meV]	52	38
$J_{sf}^{\delta ei}$ [meV]	53	53
$\Delta T_C/\Delta x$ [K/at%] _{exp}	4,0(2)	2,1(3)
$\Delta T_C/\Delta x$ [K/at%] _{ESR}	4,1(5)	4,1(1,0)

Der Fehler für die Austauschparameter ist $\pm 15\%$

ESR am GdLaAl_2

Vorbemerkungen

Maple (9) hat die Suszeptibilität von LaAl_2 von 1.3K bis 300K gemessen und findet eine ähnlich starke Temperaturabhängigkeit, wie es in dieser Arbeit für fcc-La gezeigt werden konnte. Die Tieftemperatursuszeptibilität nimmt um $\sim 50\%$ ab bis auf den Zimmertemperaturwert. Die Tieftemperaturmessungen (9) des elektrischen Widerstandes werden interpretiert als verursacht durch ein schmales Band hoher Zustandsdichte an der Fermikante. Die für diese Arbeit durchgeführten Kontrollmessungen an den eigenen Proben ($T=5\text{K} \rightarrow \chi = 165(20) \cdot 10^{-6} \text{emu/Mol}$, $T=300\text{K} \rightarrow \chi = 103(20) \cdot 10^{-6} \text{emu/Mol}$) abzüglich der diamagnetischen Korrektur für die Rumpfbeiträge von $-25 \cdot 10^{-6} \text{emu/Mol}$ bestätigen die Messungen von Maple. Der Vergleich mit den molaren La-Suszeptibilitäten zeigt, daß die resultierenden elektronischen Suszeptibilitäten in beiden Fällen eine vergleichbar starke Temperaturabhängigkeit aufweisen, die auch schon für andere La-Verbindungen beobachtet wurden (87) und eine generelle Eigenschaft La-haltiger intermetallischer Verbindungen zu sein scheint.

Bedeutung für diese Arbeit bekommt jedoch auch noch die Tatsache, daß die molaren Suszeptibilitäten der beiden Wirtsmetalle (fcc-La, LaAl_2) im Tieftemperaturbereich (5K-10K) und um 300K gleich sind, d.h. daß die elektronischen Eigenschaften, die im wesentlichen durch die Bandstruktur bestimmt sind, im LaAl_2 durch die Eigenschaften des La charakterisiert sind. Bekräftigt wird dieses Argument durch das Ergebnis der Messung der spezifischen

Wärme γ am LaAl_2 (5) von Hungsberg und Gschneidner. Sie finden

$$\gamma = 3.65 \text{ mJ/g-Atom} \cdot \text{K}^2 = 10.95 \text{ mJ/Mol} \cdot \text{K}^2 \quad (53)$$

was nur geringfügig vom Wert für das kubische La ($\gamma=11.5 \text{ mJ/MolK}^2$) abweicht und die Annahme eines schmalen Bandes an der Fermikante vom LaAl_2 unterstützt.

Daraus ergibt sich eine Begründung für die Annahme, die Zustandsdichte für LaAl_2 aus der molaren spezifischen Wärme zu ermitteln und nicht von dem auf das g-Atom bezogenen Wert.

Die Zahl der erlaubten Zustände im Energieintervall 1eV ist im Modell des freien Elektronengases (durch das jede Angabe des Parameters "Zustandsdichte" definiert ist) eine Funktion der Elektronenkonzentration, d.h. eine Funktion der Zahl der Elektronen in der Volumeneinheit des Kristalls (52). Die daraus resultierende Zahl der erlaubten Zustände (für eine sphärische Fermi-Fläche) ist im La $0,18 \cdot 10^{23}$ Zustände/eV·cm³ und im LaAl_2 $0,21 \cdot 10^{23}$ Zustände/eV·cm³ (zum Vergleich mit realen Größenordnungen sei der Wert der Elektronenkonzentration aus der spezifischen Wärmemessung (88) vom La angegeben: $0,58 \cdot 10^{23}$ Zustände/eV·cm³). Damit liefert auch diese elementare Betrachtung einen Hinweis auf vergleichbare elektronische Eigenschaften vom La und LaAl_2 , was ebenfalls eine Unterstützung für die oben gemachte Annahme bedeutet.

Zustandsdichte

Mit der McMillan Formel wird zunächst die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante λ bestimmt. Mit $\theta = 352\text{K}$ und $T_c = 3.29\text{K}$ ist

$$\lambda = 0,5 \quad (54)$$

und die Zustandsdichte

$$N_0(E_F) = 1.5 \text{ Zustände/eV} \cdot \text{Spin} \quad (55)$$

(Nach der oben (53) angenommenen Voraussetzung bedeutet hier $1/\text{Spin} = 1/\text{Spinrichtung} \cdot \text{Molekül} = 1/\text{Spinrichtung} \cdot \text{La-Gitterplatz}$).

Das Verhältnis der aus der spezifischen Wärme gewonnenen Zustandsdichte $N_0(E_F)$ für La und LaAl_2 von 0,87 stimmt überraschend gut mit dem Verhältnis der nach dem Modell freier Elektronen erwarteten Resultat von ebenfalls 0,87 überein.

Die Abschätzung der Elektron-Elektron -Wechselwirkungskonstanten wird analog dem Verfahren für La durchgeführt. Die Suszeptibilitäten sind

$$\chi(300\text{K}) = 103 \cdot 10^{-6} \text{ emu/Mol} \quad (56)$$

$$\chi(5\text{K}) = 165 \cdot 10^{-6} \text{ emu/Mol} \quad (57)$$

Mit $\chi_{\text{dia}} = -25 \cdot 10^{-6} \text{ emu/Mol}$ und $\chi_{\text{orb}} = 70 \cdot 10^{-6} \text{ emu/Mol}$ erhält man:

$$\chi_s^{\text{spin}} = 87 \cdot 10^{-6} \text{ emu/Mol} \quad (58)$$

und ohne χ_{orb}

$$\chi_s^{\text{spin}} = 192 \cdot 10^{-6} \text{ emu/Mol} \quad (59)$$

χ_d^{spin} ergibt sich aus der Differenz $\chi(5\text{K}) - \chi(300\text{K})$

$$\chi_d^{\text{spin}}(5\text{K}) = 62 \cdot 10^{-6} \text{ emu/Mol} \quad (60)$$

und schließlich ist

$$\chi_{\text{total}}^{\text{spin}} = 150 \cdot 10^{-6} \text{ emu/Mol} \quad (61)$$

und
$$\bar{\chi}_{\text{total}}^{\text{spin}} = 250 \cdot 10^{-6} \text{ emu/Mol} \quad (62)$$

Als wahrscheinlicher Wert wird ein Mittelwert aus beiden Resultaten angenommen

$$\chi^{\text{spin}} = 200 \cdot 10^{-6} \text{ emu/Mol} \quad (63)$$

Mit diesem Wert für die Spinsuszeptibilität und der Zustandsdichte aus der spezifischen Wärme $N_0(E_F)$ wird die Elektron-Elektron-Kopplungskonstante bestimmt zu

$$\alpha = 0,5 \quad (64)$$

ESR-Ergebnisse GdLaAl_2

Aus den Anpassungen der bottleneck-Funktion an die experimentellen Werte für die g-Faktoren (Abb. 17) und die thermische Linienverbreiterung (Abb.18) ergibt sich:

$$\Delta g_{\text{max}} = +0,11 \pm 0,01 \quad (65)$$

$$b_K = (60 \pm 10) \text{ G/K} \quad (66)$$

$$\delta'_{\text{eL}} = (6 \pm 2) \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1} \quad (67)$$

$$\delta'_{\text{ei}} = (9 \pm 2) \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1} \cdot x \quad (68)$$

Für die Restlinienbreite a erhält man

$$50 \text{ G} < a < 200 \text{ G}$$

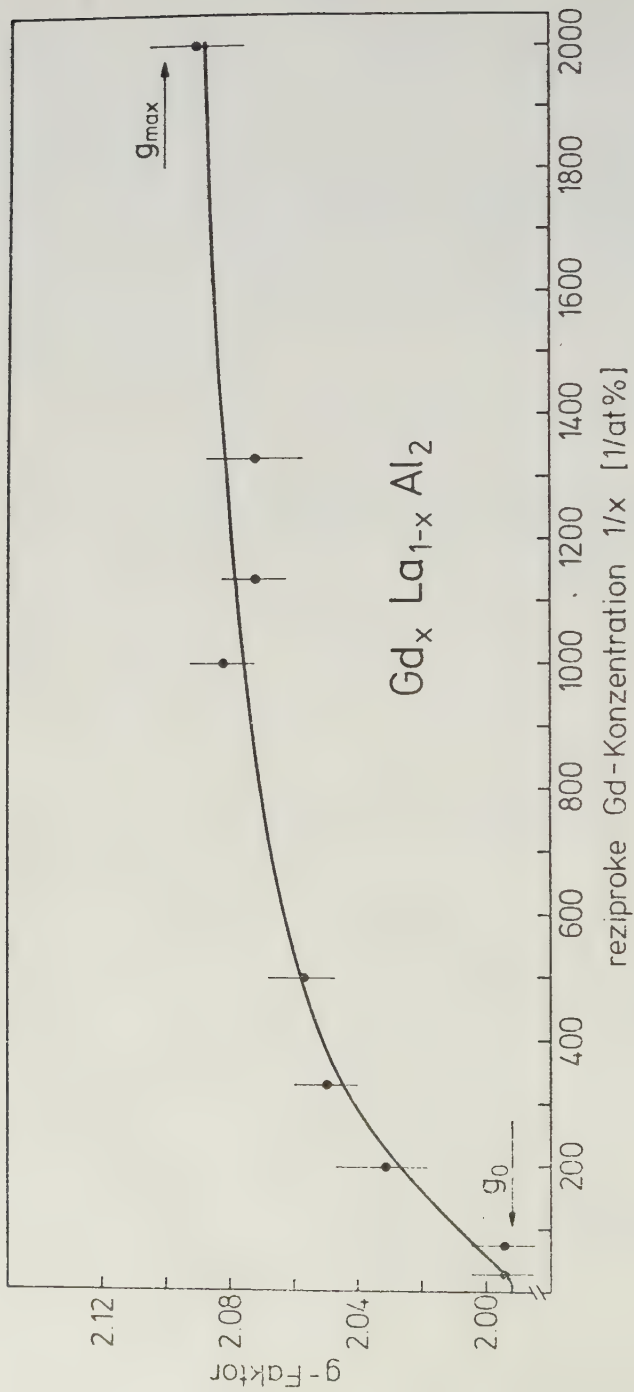


Abb. 17

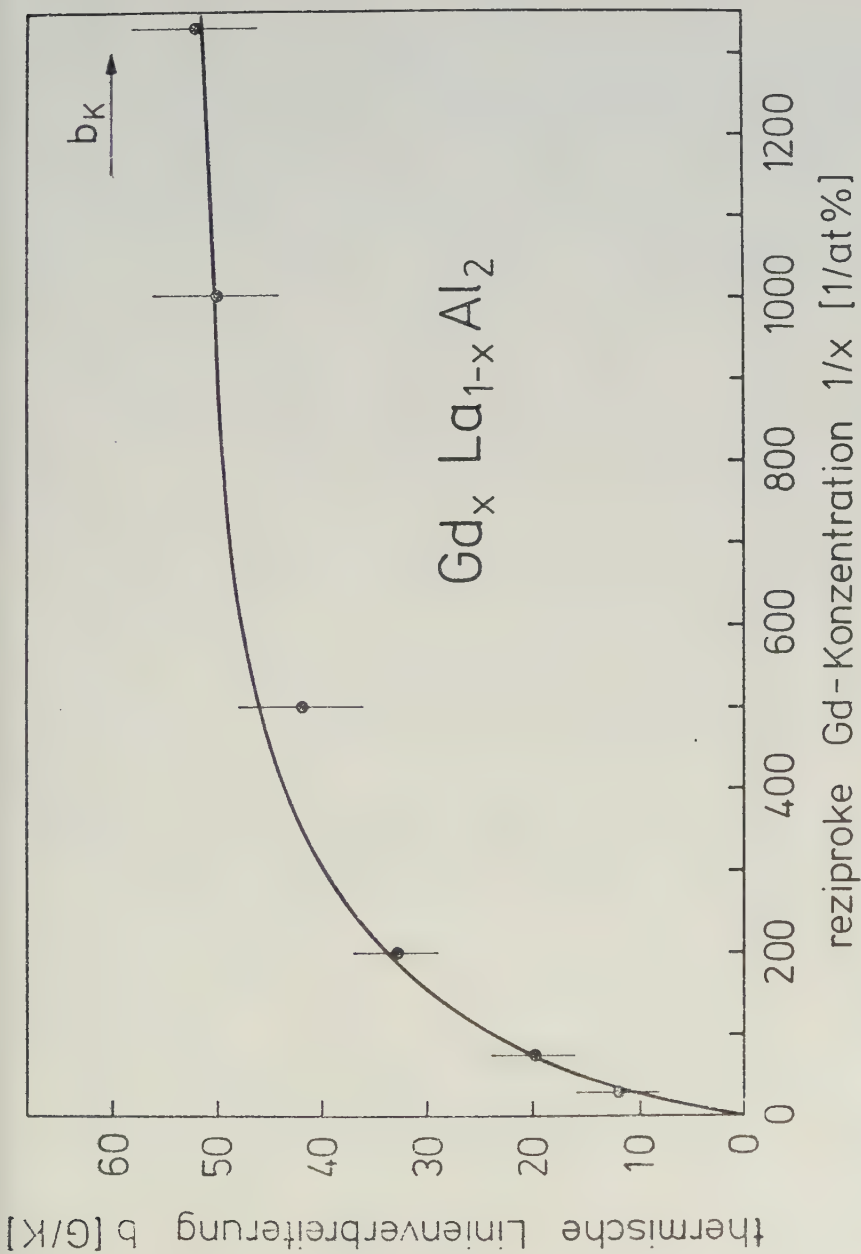


Abb. 18

Aus dem Vergleich makroskopischer Meßergebnisse für La und LaAl_2 und den ESR-Ergebnissen scheint die Annahme gerechtfertigt zu sein, ebenfalls für das LaAl_2 eine deutliche Überhöhung der Suszeptibilität $\chi(q)$ nur für $q \rightarrow 0$ vorauszusetzen, und $K(\alpha)$ aus der dazu gehörigen Relation $K(\alpha) = (1-\alpha)^2$ zu bestimmen.

Mit $\alpha = 0.5$ ist dann

$$K(\alpha) = 0.25 \quad (69)$$

Für den effektiven Austauschparameter J_{sf} ergibt sich dann

(a) aus der thermischen Linienverbreiterung b_k

$$J_{sf}^b = 0.034 \text{ eV} \quad (70)$$

(b) aus der maximalen g-Verschiebung

$$J_{sf}^g = 0.037 \text{ eV} \quad (71)$$

Eigene Messungen der T_c -Absenkung (Abb. 19) ergeben

$$\left| \frac{\Delta T_c}{\Delta x} \right|_{exp} = (4.0 \pm 0.2) \text{ K/at\%} \quad (72)$$

Die Abweichung von dem von Maple (9) gefundenen Wert von 3.8 K/at% läßt sich durch die verbesserte Probenqualität der eigenen Proben erklären.

Daraus erhält man für J_{sf}

$$J_{sf}^{AG} = 0.049 \text{ eV} \quad (73)$$

Aus der Austausch-Relaxationsrate der ESR ergibt sich der gleiche Wert

$$J_{sf}^{\delta ei} = 0.049 \text{ eV} \quad (74)$$

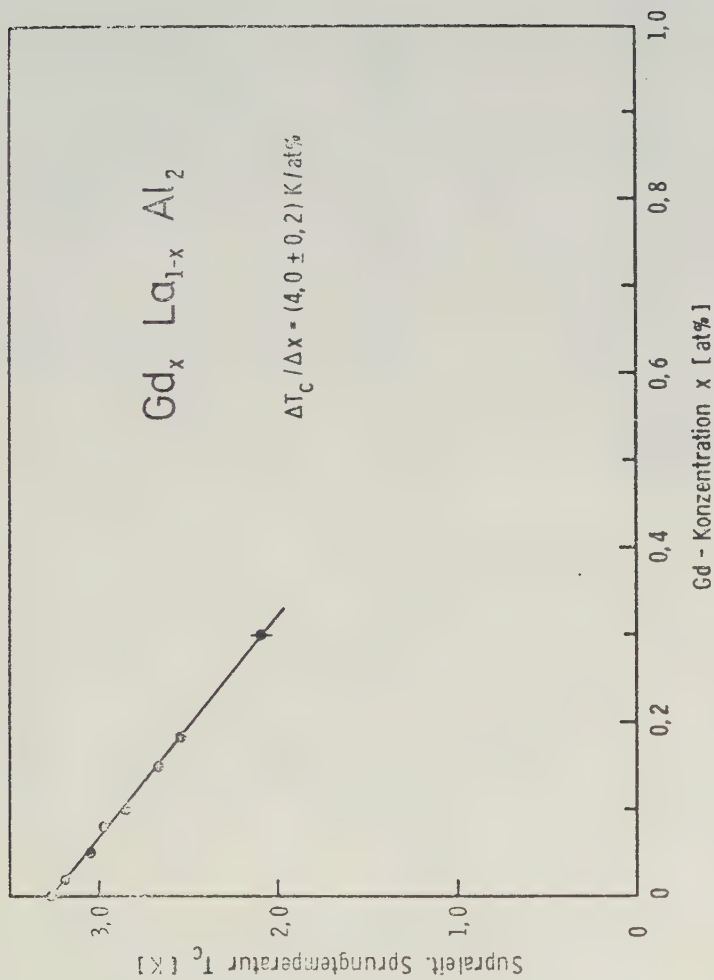


Abb. 19

woraus auch folgt, daß die mit dieser Rate δ_{ei}^{ESR} berechnete Absenkung von

$$\left| \frac{\Delta T_c}{\Delta x} \right|_{ESR} = (4.1 \pm 0.5) \text{ K/at\%} \quad (75)$$

mit dem experimentellen Wert von 4.0 K/at% übereinstimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle III noch einmal zusammengefaßt.

ESR am EuLaAl₂

In den Abbildungen 20 und 21 sind die experimentellen Ergebnisse für die g-Verschiebung und thermische Linienverbreiterung b als Funktion der reziproken Eu-Konzentration x enthalten. Die Anpassung der bottleneck-Funktion ergibt die folgenden ESR-Parameter

$$\Delta g_{\max} = +0.07 \pm 0.01 \quad (76)$$

$$b_k = (31 \pm 5) \text{ G/K} \quad (77)$$

$$\delta_{eL}^0 = (5 \pm 2) \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1} \quad (78)$$

$$\delta_{ei} = (6 \pm 2) \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1} \cdot x, \quad (x \text{ in \%}) \quad (79)$$

Für die Bestimmung der Austauschparameter J_{sf} werden zunächst die gleichen Voraussetzungen über die LaAl₂-Eigenschaften gemacht wie im Fall von GdLaAl₂, das bedeutet

$$\lambda = 0.5 \quad (80)$$

$$\alpha = 0.5 \quad (81)$$

$$\text{und} \quad K(\alpha) = 0.25 \quad (82)$$

$$\text{mit} \quad N_O(E_F) = 1.5 \text{ Zustände/eV} \cdot \text{Spin} \quad (83)$$

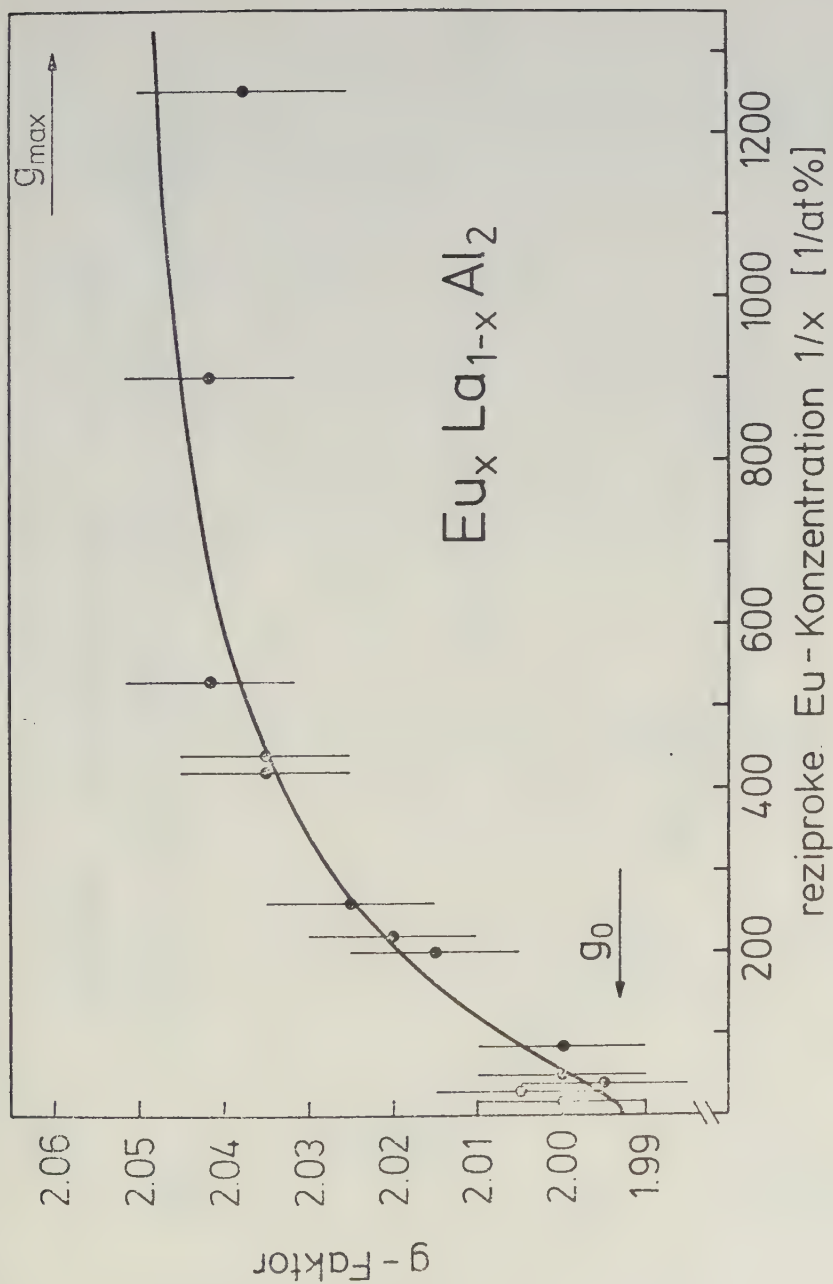


Abb. 20

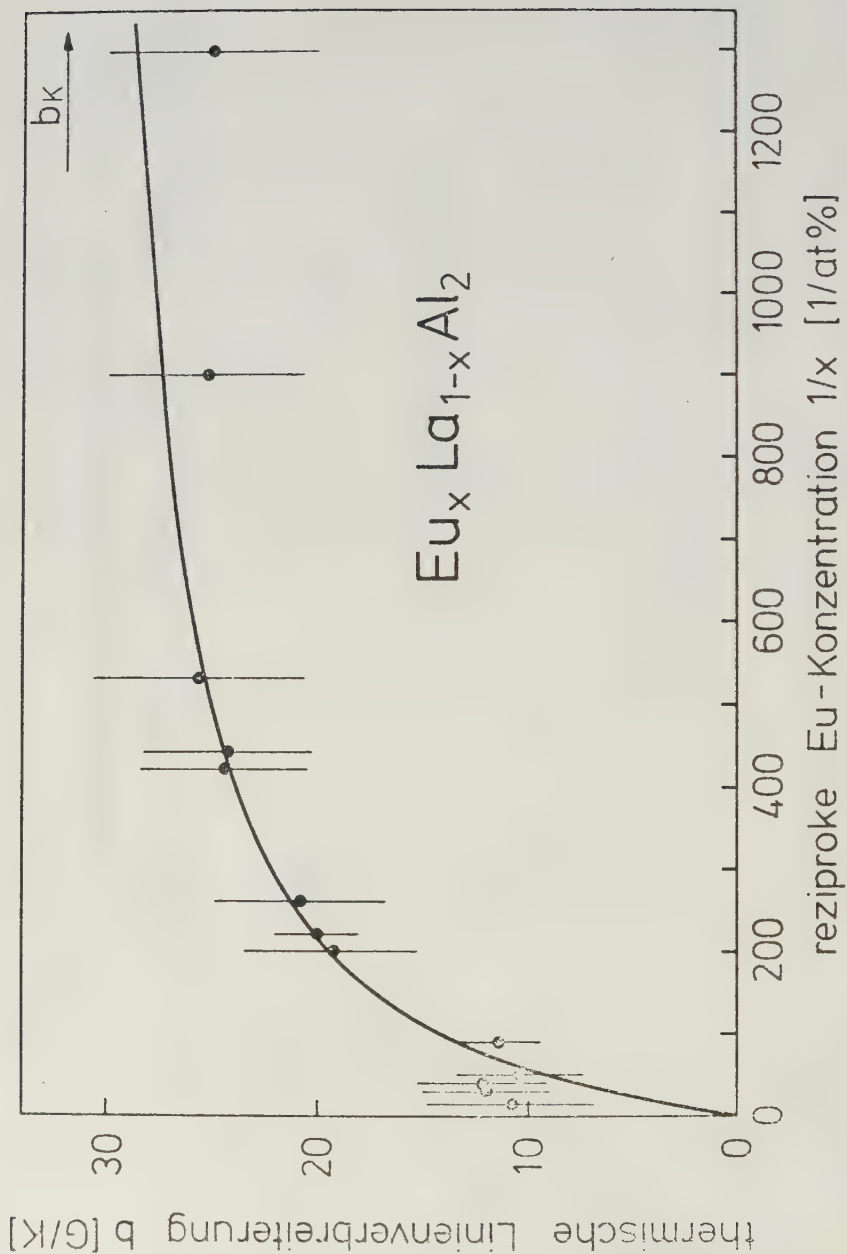


Abb. 21

Mit diesen Werten erhält man für die Austauschwechselwirkung

(a) aus der thermischen Linienverbreiterung b_K

$$J_{sf}^b = 0,024 \text{ eV} = 24 \text{ meV} \quad (84)$$

(b) aus der maximalen g-Verschiebung

$$J_{sf}^{Ag} = 0,023 \text{ eV} = 23 \text{ meV} \quad (85)$$

(c) aus der Anfangsabsenkung des supraleitenden Sprungpunktes von (Abb. 22)

$$\left| \frac{\Delta \bar{T}_c}{\Delta x} \right|_{exp} = (2.5 \pm 0.2) \text{ K/at}\% \quad (86)$$

ergibt sich

$$J_{sf}^{AG} = 0,038 \text{ eV} = 38 \text{ meV} \quad (87)$$

Legt man die Austausch-Spin-Flip-Rate δ_{ei} aus der ESR der Berechnung der T_c -Absenkung zugrunde, ergibt sich folgendes Bild

$$\left| \frac{\Delta \bar{T}_c}{\Delta x} \right|_{ESR} = (2.7 \pm 0.9) \text{ K/at}\% \quad (88)$$

Die Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert ist wiederum gegeben, was sich auch im Austauschparameter ausdrückt.

$$(d) \quad J_{sf}^{\delta_{ei}} = 0,040 \text{ eV} = 40 \text{ meV} \quad (89)$$

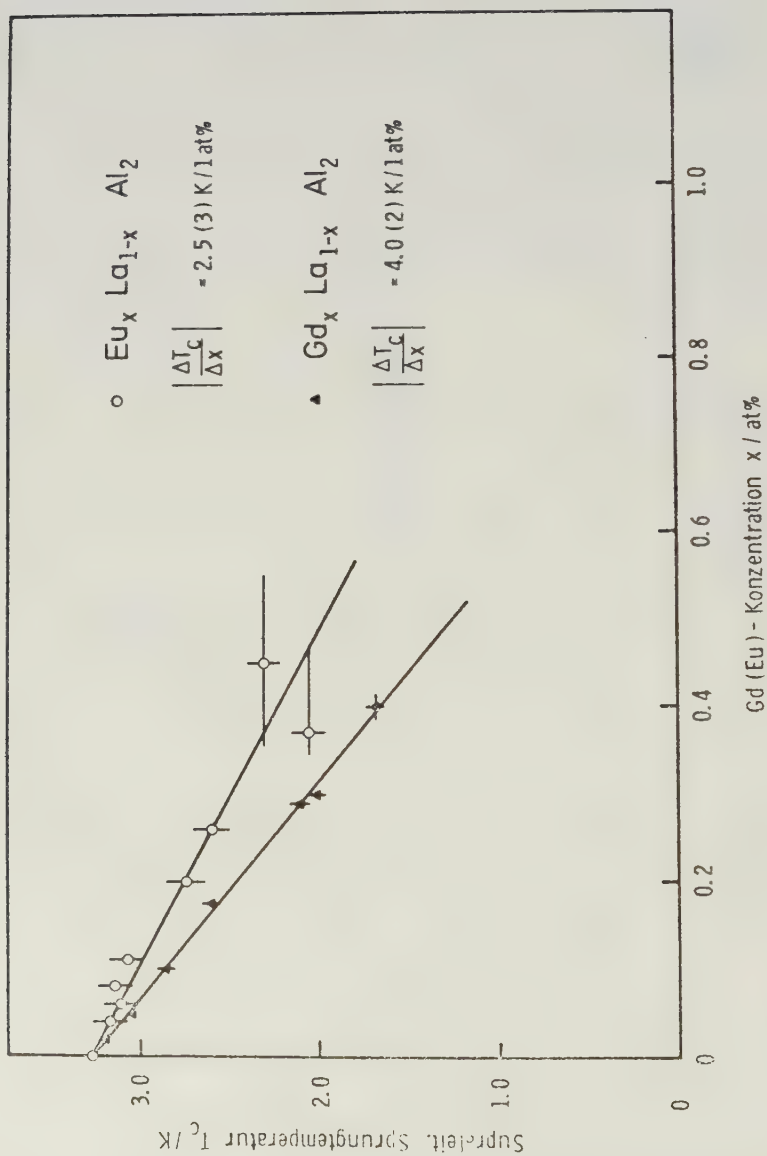


Abb. 22

Für die Relaxationsrate von den lokalisierten Momenten zu den Leitungselektronen im isothermen Grenzfall erhält man

$$\delta_{ie} = (5.4 \pm 1.0) \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1} \cdot T \quad (90)$$

Die Austauschparameter J_{sf} aus der g-Verschiebung und der Korringa-Rate einerseits und aus der Austauschrate und T_C -Absenkung andererseits unterscheiden sich sehr viel deutlicher als es für GdLaAl_2 der Fall ist. Die Differenzen in den Austauschparametern liegen hier außerhalb eines experimentell vertretbaren Fehlers von $\sim \pm 15\%$ und werden Abweichungen der lokalen Eigenschaften des Eu-Ions gegenüber dem Gd-Ion in den gleichen Wirtsmetallen zugeschrieben.

In Tabelle III sind die Ergebnisse noch einmal zusammengefaßt.

Tabelle III. Übersicht über die experimentellen Ergebnisse für $\text{Gd}(\text{Eu})\text{LaAl}_2$

Parameter	$\text{Gd}(\text{LaAl}_2)$	$\text{Eu}(\text{LaAl}_2)$
Δg_{max}	+0,11	+0,07±0,01
b_K [G/K]	60±10	31±5
$a_{\text{min}}/a_{\text{max}}$ [G]	50/200	75/700
δ_{ie} [$10^8 \text{sec}^{-1} \text{K}^{-1}$]	11±2	5,4±1,0
δ_{eL} [10^{11}sec^{-1}]	6±2	5±2
δ_{ei} [$10^{11} \text{sec}^{-1}/\text{at}\%$]	9±2	6±2
λ	0,5	0,5
$N_O(E_F)$ [Zust./eV·Spin]	1,5	1,5
$N(E_F)$ [Zust./eV·Spin]	2,2	2,2
α	0,5	0,5
$K(\alpha)$	0,25	0,25
J_{sf}^b [meV]	34	24
$J_{\text{sf}}^{\Delta g}$ [meV]	37	23
$J_{\text{sf}}^{\text{AG}}$ [meV]	49	38
$J_{\text{sf}}^{\delta_{ei}}$ [meV]	49	40
$\Delta T_C/\Delta x$ [K/at%] _{exp}	4,0±1,0	2,5±0,2
$\Delta T_C/\Delta x$ [K/at%] _{ESR}	4,1±1,0	2,7±0,9

Der experimentell bedingte Fehler für die Austauschparameter beträgt ~±15%.

Diskussion

Vorbemerkung

In den beiden vorangehenden Abschnitten wurden die experimentellen Daten ausgewertet unter der Annahme eines phänomenologischen Wechselwirkungs-Modells zwischen den lokalisierten Momenten und den Leitungselektronen in einem Metall. Dies schließt nicht aus, daß die Identifizierung der Parameter wie z.B. der Relaxationsraten, deren Ursache verschiedene Mechanismen (Spin-Bahn-Kopplung) sein können, unvollständig oder falsch sein kann. Diese Vorbehalte treffen sicher für EuLa zu: die Relaxationsrate δ_{ei} von den Leitungselektronen zu den lokalisierten Momenten kann nicht nur Folge der Austauschwechselwirkung sein, wenn man voraussetzt, daß die Sprungpunktsabsenkung durch die Austausch-Spin-Flip-Streuung bestimmt ist. Die daraus sich ergebenden Schlußfolgerungen werden im zweiten Teil dieses Abschnitts im Zusammenhang mit den Ergebnissen vom EuLaAl₂ diskutiert. Im folgenden soll zuerst auf die Eigenschaften von GdLa und GdLaAl₂ eingegangen werden.

GdLa und GdLaAl₂

Die eigentliche Bedeutung der Resultate für das magnetisch verdünnte GdLa und GdLaAl₂ aus den ESR- und T_C -Messungen für die Interpretation der Austauschwechselwirkung liegt darin, daß die Austauschstreuung und statische Polarisation der Leitungselektronen durch das magnetische Gd-Ion durch einen konstanten effektiven Austauschparameter J_{sf} beschrieben werden können. Daraus folgt (in Übereinstimmung mit den Voraussetzungen für $K(\alpha)$, daß

die Austauschwechselwirkung als stark lokalisiert anzunehmen ist. Bestätigt wird dies auch durch NMR-Messungen am GdAl_2 (89), die darauf hinweisen, daß die Leitungselektronenpolarisation am magnetisch besetzten Gitterplatz nahezu ausschließlich durch das lokalisierte magnetische Moment erzeugt wird. Maple (90) hat durch Bestimmung der magnetischen Ordnungstemperaturen ebenfalls gefunden, daß unterhalb von 1% Gd in LaAl_2 weitreichende ferromagnetische Wechselwirkungen (RKKY) vernachlässigbar sind, ebenso wie Hein et al. (91) für GdLa . Zum gleichen Resultat kommen MacLaughlin et al. (96) nach NMR-Messungen am GdLaAl_2 . Daher ist es naheliegend, für die Beschreibung der Wechselwirkungen im magnetisch verdünnten GdLa und GdLaAl_2 ein ionisches Modell zugrunde zu legen, in dem ein stark lokalisiertes Moment isotrop mit den Leitungselektronen seiner Nahumgebung wechselwirkt.

Es ist gleichzeitig die Frage nach der Information gestellt, die man aus diesen Experimenten über die Leitungsbandstruktur erhält. Grundsätzlich kann man sicher davon ausgehen, daß ein Zwei-Band-Modell im Rahmen der BCS-Theorie (92) für La und LaAl_2 die mit der Supraleitung verbundenen Phänomene erklären kann. Diese Vorstellung stützt sich auf die einfache Annahme, daß in den Übergangsmetallen nicht nur die atomaren äußeren s-Elektronenwellenfunktionen ein Leitungsband bilden mit dem Charakter einer ebenen Welle und atomarer Symmetrie in der Nähe der Gitterplätze, sondern auch die äußeren d-Elektronen des Atoms ein Band bilden können. Das d-Band wird schmaler sein als das s- (oder p-) Band, da

die d-Wellenfunktionen weniger stark überlappen, deshalb werden d-Band-Elektronen stärker durch das atomare Potential gebunden, und die d- Bänder ähneln "tight-binding"-Zuständen. Das Ergebnis ist eine Bandstruktur mit einem schmalen Band hoher Zustandsdichte (d-Band), das einem breiten Band mit niedriger Zustandsdichte für s- (und/oder p-) Elektronen überlagert ist.

Die Austauschstreuung der Leitungselektronen an den lokalisierten Momenten kann die Leitungselektronenzustände hybridisieren, selbst wenn man annimmt, daß keine Wechselwirkung zwischen den sich überlappenden Bändern von La- dasselbe wird hier für LaAl_2 vorausgesetzt - existiert, was aber physikalisch nicht aufrecht zu erhalten ist. Man kann sicher auch ohne Einschränkung annehmen, daß es immer eine endliche Wahrscheinlichkeit für ein Elektron gibt, aus dem d-ähnlichen gebundenen Zustand in die phasenverschobene $l=2$ -Komponente einer ebenen Welle überzugehen (wenn sich die Leitungsbänder überlagern) und umgekehrt. Diese $l=2$ -Welle kann sich an den Nachbarplätzen wie eine einlaufende Welle verhalten und in einen d-Zustand gestreut werden. Damit lassen sich aber die Leitungselektronen nicht mehr eindeutig in d-Band-Elektronen und s- (oder p-) Band-Elektronen aufteilen. Das läßt sich auch daran erkennen, daß ein "tight-binding"-Zustand sich durch eine einfache Transformation in Bloch-Funktionen darstellen läßt

$$\begin{aligned} \sum_n e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \gamma_n(\vec{r} - \vec{R}_n) &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \sum_n e^{i\vec{k}(\vec{r} - \vec{R}_n)} \gamma_n(\vec{r} - \vec{R}_n) \\ &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \sum_n u_n(\vec{r} - \vec{R}_n) \end{aligned} \quad (91)$$

und damit außerhalb des Gitterplatzes identisch ist mit einer ebenen Welle, wenn der Modulationsfaktor an den Gitterplätzen R_n durch eine lokale Atom-Funktion $\varphi_n(\vec{r}-\vec{R}_n)$ dargestellt wird. Zusammengefaßt bedeutet das, die "d"-Zustände sind weder exakt lokalisierte atomare Zustände noch gleichmäßig ausgedehnt über die Gitterplätze, und die "s"-Zustände werden mit beschrieben durch die d-Wellenfunktion. Das hat zur Folge, daß die Zustandsdichte (wenn die Hybridisierung berücksichtigt wird) nicht in eindeutiger Weise einem s-Band oder einem d-Band zugeordnet werden kann, da bereits die Annahme von zwei unabhängigen Leitungsbändern eine sehr grobe Näherung für die Beschreibung der Eigenschaften von Übergangsmetallen bedeutet. Von Gladstone ist gezeigt worden (93), daß verunreinigte Supraleiter im Ein-Band-Modell beschrieben werden können. Einen Hinweis auf dieses Verhalten liefern die Infrarot-Absorption-Messungen von Leslie (94), nach denen in reinem La-Metall zwei Energielücken Δ vorhanden sein können, die in der Legierung GdLa "verschmieren".

Unter diesen Voraussetzungen scheint es daher begründet zu sein, die Zustandsdichte $N_0(E_F)$ mit einem über die Bandstruktur gemittelten Parameter anzunehmen.

Eine gute Bestätigung dafür, daß lokale Eigenschaften das Verhalten vom Gd in La und $LaAl_2$ auf der Grundlage der hier angenommenen Vorstellung bestimmen, liefert auch die elementare Streutheorie. Aus der exakten Wellenfunktion des elektronischen Systems ließe sich die Verteilung der Kristallelektronen-Dichte angeben

$$g(\vec{r}) = |u(\vec{k}, \vec{r})|^2 \quad (92)$$

Im allgemeinen wird die angenäherte Vielteilchenfunktion durch Hartree-Fock-Rechnungen gefunden. Entscheidend ist für diese Diskussion jedoch nicht die exakte Wellenfunktion, sondern die Verknüpfung des atomaren Streu-Formfaktors $F(q)$ mit der Kristallelektronen-Dichte

$$\bar{F}(\vec{q}) = \int f(\vec{r}) e^{i\vec{r}\vec{q}} d\vec{r} \quad (93)$$

$\vec{q}$ bedeutet wieder die Änderung des Impulsvektors durch die Streuung des Elektrons. Gleichung (93) zeigt, daß Formfaktor und Elektronendichte Fouriertransformierte sind. Daraus ergibt sich, im Fall freier Elektronen und homogener Verteilung der Kristallelektronen findet keine Streuung statt

$$\bar{F}(\vec{q}) = \delta(\vec{q}) \quad (94)$$

Für den anderen Grenzfall maximaler inhomogener Verteilung der Kristallelektronen ist näherungsweise

$$f(\vec{r}) = \delta(\vec{r}) \quad (95)$$

und damit $F(\vec{q}) = \text{konstant}$ und unabhängig vom Winkel, wodurch die für GdLa und GdLaAl₂ gefundene isotrope Form der Austauschstreuung gut beschrieben wird.

Ein weiteres Problem, das im Zusammenhang steht mit der Diskussion der Bandstruktur, stellt das ESR-bottleneck-Verhalten von GdLa und GdLaAl₂ dar. Nimmt man an, daß - wegen der hohen Zustandsdichte in den d-Niveaus - der überwiegende Teil der Leitungselektronen d-Charakter besäße, damit also relativ stark an das atomare Potential gebunden wäre, dann würden diese Elektronen beliebig schnell zum Gitter relaxieren, da sie stark an die Gitterbewegung des Atomrumpfes gekoppelt sind. Die Folge ist, es dürfte kein (oder nur ein schwacher) bottleneck in der Relaxation von den lokalisierten Momenten über die Leitungselektronen an das Gitter beobachtet werden.

Im Experiment ist aber der vollständige bottleneck realisiert worden. Das führt zu dem Schluß, daß der Charakter der Leitungselektronen nicht der von stark gebundenen Zuständen sein kann, sondern von Leitungselektronen, die so stark gebunden sind, daß die Elektron-Phonon-Wechselwirkung die Supraleitung erklären kann, aber auch so schwach gebunden sind, daß die Austausch-Spin-Flip-Relaxation von den Leitungselektronen zu den lokalisierten 4f-Momenten die Spin-Gitter-Relaxation überwiegen kann.

Nach der Veröffentlichung von ESR-Ergebnissen dieser Arbeit am GdLaAl_2 und EuLaAl_2 (67) erschienen noch zwei weitere Arbeiten über die ESR am GdLaAl_2 mit Gd-Konzentrationen $x < 1\%$ durchgeführt. Der Resonanzbottleneck wird vollständig aufgebrochen. Der Vergleich mit den eigenen experimentellen ESR-Parametern zeigt eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse. Es wird eine positive g-Verschiebung gefunden mit einem maximalen g-Faktor von $g = 2.11 \pm 0.01$, als kleinster g-Wert wird $g = 1.988 \pm 0.003$ angegeben; das entspricht einer negativen g-Verschiebung $\Delta g = -0.01$. Dies führte die Autoren dazu, ihre Ergebnisse in einem Zwei-Band-Modell zu interpretieren:

Die Austauschwechselwirkung zwischen den Gd 4f-Elektronen und den s-Band Leitungselektronen ist positiv, $J_{sf} = +0.13(1) \text{ eV}$. Das s-Band ist gebottleneckt. Die Austauschwechselwirkung zwischen den 4f-Elektronen und den d-Band Leitungselektronen ist negativ, $J_{df} = -0.35 \text{ eV}$. Das d-Band relaxiert schnell zum Gitter und ist nicht gebottleneckt. In dem vorgeschlagenen Modell werden An-

nahmen über die Zustandsdichten der Leitungselektronen gemacht, ausgehend von der spezifischen Wärmemessung von $3.65 \text{ mJ/g atom} \cdot \text{K}^2$, erhalten die Autoren für $N(E_F)$ vom LaAl_2 0,47 Zustände/eV·at·Spin, die sie auf das "s"- und "d"-Leitungsband aufteilen:

$$N_s(E_F) = 0,35 \quad \text{und} \quad N_d(E_F) = 0,12 \text{ Zustände/eV} \cdot \text{at} \cdot \text{Spin}.$$

Um die g-Verschiebung und die Linienbreite mit dem zugrunde gelegten Modell beschreiben zu können, gehen sie von einem de-enhancement-Faktor $K_2(d_s)=0.28$ für das "s"-Band aus, mit einem Stoner-Faktor $\alpha_s=0.56$ für das "s"-Band und $\alpha_d=0.5$ für das "d"-Band.

Diese enhancement-Faktoren sind von der gleichen Größenordnung wie die Faktoren, die in der vorliegenden Arbeit gefunden wurden, ohne Trennung der Leitungs-Bandeigenschaften ($K(x)=0.25$, $\alpha=0.5$).

Die Interpretation der Ergebnisse in einem Zwei-Band-Modell beruht allein auf der Annahme, daß die gemessene negative g-Verschiebung durch eine antiferromagnetische Kopplung der "d"-Leitungsbandelekttronen an das lokalisierte 4f-Moment vom Gd erzeugt wird und die "s"-Band-Elektronen für Konzentrationen $x > 0.1$ allein gebottleneckt sind. In Kapitel I.2. ist jedoch gezeigt worden, daß ein negativer Austauschparameter dann erklärt werden kann, wenn die 4f-Wellenfunktionen mit den Leitungsbandwellenfunktionen überlappen, und das ist für Gd mit seiner tief im Ionenrumpf liegenden 4f-Schale und den an der Fermi-Energie liegenden d-Zuständen nicht anzunehmen. Ursache für die negative g-Verschiebung bei Kon-

zentrationen $x > 1\%$ können auch Effekte durch direkte Wechselwirkungen sein. Deshalb wird in der vorliegenden Arbeit der Standpunkt vertreten, daß auch für die Leitungsbandelektronen mit "d"-Charakter ein positiver Austausch überwiegen wird und daher die Experimente keine sicheren Anhaltspunkte liefern, die eine Mehrband-Theorie unterstützen.

Taylor (78) hat ebenfalls ESR-Messungen am GdLaAl_2 durchgeführt, die mit den früher veröffentlichten dieser Arbeit übereinstimmen. Es wurden von ihm allerdings nur Messungen bis $x \geq 2,5^0/00$ durchgeführt, und der bottleneck nicht vollständig aufgebrochen. Interessant ist aber, daß im Bereich hoher Gd-Konzentrationen ($x > 1\%$) keine negative g-Verschiebung gefunden wurde wie von Davidov et al.

Eine ausführliche theoretische Behandlung der elektronischen Struktur der schweren Seltenen Erden (einschließlich Gd) gibt Eagles (97). Die Behandlung der magnetischen Eigenschaften geht von zwei wesentlichen Aspekten aus.

- (a) Grundlage bilden die spektroskopischen Analysen zur Bestimmung der Konfiguration der Seltenen Erden ($4f^n 5d 6s^2$). Jeder 5d-Zustand α des Atoms wird einem Zustand mit d-Charakter im Metall zugeordnet. Es wird angenommen, daß die Energien E_α der Atomzustände sich verbreitern in sich überlappende "Bänder" im Metall.
- (b) Die Wechselwirkung zwischen den 4f- und den 5d-Elektronen wird nicht durch die Austauschwechselwirkung beschrieben, sondern nach Eagles durch komplexere Effekte, auf die jedoch nicht explizit eingegangen wird.

Im Ergebnis liefert dieses Modell eine Abschätzung der Beiträge zum magnetischen Moment des lokalisierten Ions durch jeden 5d-Band-Zustand, wobei "Band" auch hier nur im Sinne eines aufgeweichten lokalisierten d-Zustandes verstanden werden kann. Die Bandbreite der d-Zustände beträgt $W = (0.84 \pm 0.16) \text{ eV}$ und ist eher charakteristisch für einen atomaren Zustand. Der Autor erhält unter Berücksichtigung der d-Beiträge zum Sättigungsmoment einen g-Faktor von 2.11 für GdLa, was die ESR-Resultate dieser Arbeit gut bestätigen würde. Eine Erklärung des bottleneck-Verhaltens der Gd-Resonanz ist aber bis heute theoretisch nur auf der Grundlage der Austauschwechselwirkung möglich, so daß die Anwendung dieses Modells auf die ESR am GdLa und LaAl₂ eingeschränkt bleiben muß auf die grundsätzliche Diskussion einer Aussage über Beiträge eines schmalen lokalisierten Zustandes an der Fermi-Kante zum effektiven magnetischen Moment. Und nur in diesem Punkt sind die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit eine Bestätigung der Voraussetzungen des 5d-Modells von Eagles.

Gd und La besitzen eine sehr verwandte elektronische Struktur (98), (27), und daher bedeutet die Substitution von La im La-Metall und LaAl₂ durch Gd keine wesentliche Störung der Leitungsbandstruktur. Trotzdem wäre ein endlicher Streuquerschnitt für die Spin-Bahn-Spin-Flip Streuung der Leitungselektronen zu erwarten. Davidov (68) erhält aus der Messung des kritischen Feldes H_{c2} von GdLaAl₂ einen Wert von $1 \pm 0.6 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1} / \text{at\%}$. Die gleiche

Größenordnung wird für GdLa angenommen und hat damit im Vergleich zur Leitungselektronen-Gitterrelaxation von $(7 \pm 2) 10^{11} \text{ sec}^{-1}$, die allein durch den Wirt induziert wird, einen innerhalb des Fehlers der Anpassung vernachlässigbaren Einfluß auf die Ergebnisse.

EuLa und EuLaAl₂

Die Untersuchung der Eu-Resonanz im La und LaAl₂ im Zusammenhang mit den Eigenschaften in der supraleitenden Phase zeigt zwar das bottleneck-Verhalten wie im Fall der ESR am Gd, die auffallenden Unterschiede in den Relaxations- und Austauschparametern für EuLa einerseits und EuLaAl₂ andererseits lassen aber den Schluß zu, daß für die lokalen Eigenschaften nicht die gleichen Mechanismen verantwortlich sein können wie für Gd.

Für dieses vom Gd verschiedene Verhalten und für eine größere Ausdehnung der Wechselwirkung des Eu-Ions mit der Umgebung spricht auch die Tendenz, im Bereich kleiner Konzentrationen ($x < 1\%$) sowohl im La (76) als auch im LaAl₂ (101) bei höheren Temperaturen zu ordnen. Als Folge einer nicht mehr auf den Gitterplatz beschränkten Wechselwirkung muß eine q-Abhängigkeit des Austauschparameters J_{sf} und des enhancementfaktors zugelassen werden.

Setzt man für eine Korrektur der Ergebnisse vom EuLaAl₂ $K(x) = 0.45$ nach Shaw und Warren (40) ein, ergibt sich

$$J_{sf}^b = 23 \text{ meV} \quad \text{statt} \quad 24 \text{ meV} \quad (96)$$

$$J_{sf}^{\Delta g} = 21 \text{ meV} \quad \text{statt} \quad 23 \text{ meV} \quad (97)$$

$$J_{sf}^{AG} = 27 \text{ meV} \quad \text{statt} \quad 38 \text{ meV} \quad (98)$$

$$J_{sf}^{\delta ei} = 28 \text{ meV} \quad \text{statt} \quad 40 \text{ meV} \quad (99)$$

was als Unterstützung für die Annahme einer q -Abhängigkeit der Wechselwirkung anzusehen ist, allerdings kann eine quantitative Aussage über die Größe der Wechselwirkung von Eu mit seiner Umgebung nicht begründet werden wegen der Unsicherheit in der Wahl von $K(\alpha)$ und der Form der q -Abhängigkeit von J_{sf} .

Ein weiteres Problem für die Interpretation der Austauschwechselwirkung stellt sich durch die größere Ausdehnung der $4f$ -Wellenfunktion im Vergleich zu Gd. Der $4f$ -Zustand liegt im Eu-Metall nur ~ 2.5 eV (99) unter der Fermi-Kante. Deshalb können negative "Überlapp"-Beiträge J_{cm} zum effektiven Austausch (Kap. 1.2)

$$J_{sf}(q) = J_{atm}(q) + J_{cm}(q) \quad (100)$$

auftreten, deren Bestimmung aus den vorliegenden Experimenten nicht möglich ist, da zu viele mit Modellunsicherheiten behaftete Parameter wie λ , α , $K(\alpha)$, Θ_{Debye} , $N_o(E_F)$, $\Delta = E_{4f} - E_F$ und das Wechselwirkungspotential in das Verfahren eingeschlossen sind. Der ionische Radius von Eu ist größer (100) als für Gd und La. Das kann einen großen Überlapp mit benachbarten Orbitalen besonders im La haben. Nach der Korrelation von Joseph und Gschneidner (4) wird der Effekt im LaAl_2 keine so wesentliche Rolle spielen können, da auch für Eu im LaAl_2 (im Modell harter Kugeln)

praktisch kein Eu-La-Kontakt auftritt. Dies kann erklären, daß für EuLaAl_2 eine noch gute Übereinstimmung der aus den Spin-Flip-Raten δ_{ei}^{AG} und δ_{ei}^{ESR} bestimmten Austauschparameter $J_{\text{sf}}^{\text{AG}}$ und $J_{\text{sf}}^{\delta_{ei}}$ gefunden wurde, und daß deshalb angenommen werden kann, sowohl die Sprungpunktsabsenkung als auch der ESR-Relaxationsprozeß werden durch die gleichen Mechanismen hervorgerufen.

Für EuLa trifft dieser Sachverhalt nicht mehr zu. Die deutlich höhere maximale g-Verschiebung und höhere Relaxationsrate von den Leitungselektronen zu den lokalisierten Momenten δ_{ei} im Vergleich zum LaAl_2 , aber eine vergleichbar große Sprungpunktsabsenkung und damit kleinere Austausch-Spin-Flip-Relaxationsrate δ_{ei}^{AG} , führen zu dem Schluß, daß in diesem Fall eine zusätzliche Wechselwirkung zwischen den Leitungselektronen und den lokalisierten Momenten vorhanden sein muß.

Dafür spricht auch, daß auf Grund der Valenzdifferenz zwischen Eu und La eine im Vergleich zu Gd stärkere Spin-Bahn-Streuung (49) zu erwarten wäre, die experimentellen Ergebnisse lassen aber eine Anpassung der bottleneck-Funktion mit einer größeren Elektron-Gitter-Rate und gleichzeitig kleineren Elektron-Impurity-Rate für EuLa nicht zu. Außerdem müßte dieser Prozeß in ähnlicher Weise auch im EuLaAl_2 auftreten, was nicht der Fall ist (siehe Tabelle II, Seite 93, und Tabelle III, Seite 108).

Dann kann aber nur die veränderte Leitungsbandeigenschaft durch einen starken Überlapp mit benachbarten La-Orbitalen Ursache für das Verhalten vom Eu sein. Der Überlapp hätte eine stärkere

Verbreiterung der lokalen d-Zustände und damit auch eine größere Beimischung von 4f-Zuständen in das Leitungselektronenband zur Folge. Nach Yafet (102) ist damit ein Relaxationskanal geöffnet, der durch Spin-Bahn-Wechselwirkung der Leitungselektronen mit magnetischen Momenten hervorgerufen wird.

Um unter diesen Voraussetzungen das experimentelle Ergebnis erklären zu können, müssen zwei wesentliche Annahmen gemacht werden:

- (a) der Verunreinigungsspin (Eu) darf nicht schnell zum Gitter relaxieren (was auf Grund der bottleneck-Eigenschaft begründet werden kann).
- (b) Der Spin-Bahn-Spin-Flip durch magnetische Verunreinigungen erzeugt eine Erhöhung der ESR-Relaxationsrate von den Leitungselektronen zu den lokalisierten Momenten, ist aber vernachlässigbar für den Effekt der Paarbrechung.

Nach dieser Vorstellung setzt sich dann die ESR-Relaxationsrate δ_{ei} aus einem Austausch- und einem Spin-Bahn-Anteil zusammen. Der Austausch-Beitrag ergibt sich aus der Sprungpunktsabsenkung zu

$$\delta_{ei}^{AG} = (5 \pm 1) \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1}/\text{at}\%$$

dann beträgt der Spin-Bahn-Anteil

$$\delta_{ei}^{S.O.} = \delta_{ei} - \delta_{ei}^{AG} = (4 \pm 1) \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1}/\text{at}\%.$$

Da diese Relaxationsrate $\delta_{ei}^{S.O.}$ abgeleitet wurde von dem Auftreten der Beimischungen der 4f-Wellenfunktion zu den Leitungsbandfunktionen, kann sie qualitativ als Maß für die Größe eines Beimischungsparameters p (69) aufgefaßt werden. Dieser Punkt soll noch einmal im Zusammenhang mit den Ergebnissen am CeLa diskutiert werden, da nach dem vorher Gesagten und der Tatsache, daß der Abstand des 4f-Niveaus von der Fermikante für Ce sehr viel kleiner ist als für Eu, eine größere Rate $\delta_{ei}^{S.O.}$ erwartet werden muß.

IV. Ergebnisse und Diskussion

ESR am Gd(Th)La

Zur Untersuchung der Einflüsse nichtmagnetischer Verunreinigungs Zustände auf die Elektron-Spin-Resonanz am Gd im La wurde der Wirt zusätzlich mit Th als starkem Spin-Bahnstreur dotiert. Die Messungen wurden zwischen 4K und 25K bei X-Band-Frequenzen durchgeführt. Bei fester Gd-Konzentration ($x=0.65\%$) wurden g-Faktor der Resonanz und Linienbreite ΔH als Funktion der Th-Konzentration y temperaturabhängig gemessen. Die Gd-Konzentration wurde in der angegebenen Höhe gewählt, weil

- (a) Proben dieser Konzentration reproduzierbar herstellbar waren für alle Th-Konzentrationen y
- (b) diese Proben auch bei hohen Th-Konzentrationen und relativ hohen Linienbreiten noch ausreichend signalintensiv waren
- (c) Korrelationseffekte zwischen den Gd-Verunreinigungen auszuschließen waren.

Bei fester Th-Konzentration y war der g-Faktor der Resonanz temperaturunabhängig. Abbildung 23 enthält Spektren verschiedener Th-Konzentrationen mit einer deutlichen Verschiebung des Resonanzfeldes H_{res} . Die experimentellen Ergebnisse für die Linienbreiten als Funktion der Temperatur T und der Th-Konzentration y sind in Abbildung 24 gezeigt. Die thermische Linienverbreiterung $\Delta H/T=b$ nimmt mit der Th-Konzentration y zu. Die Abnahme

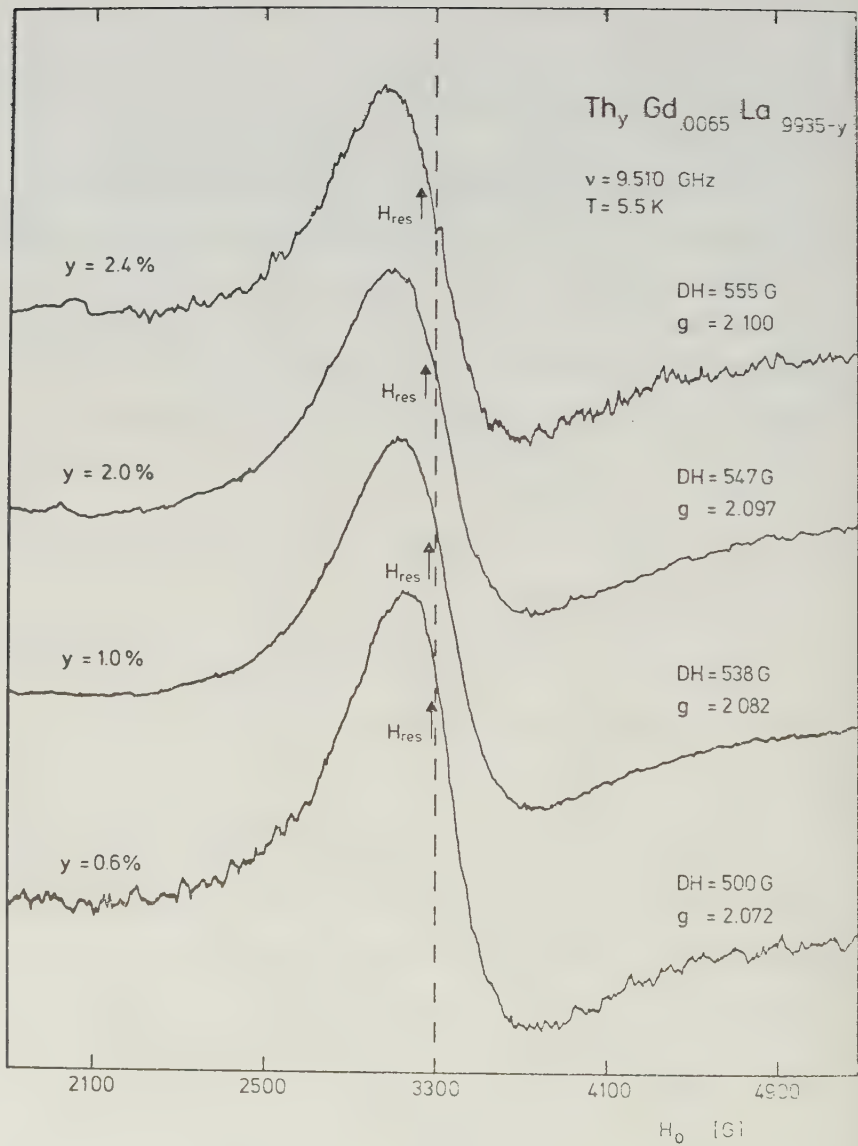


Abb. 23

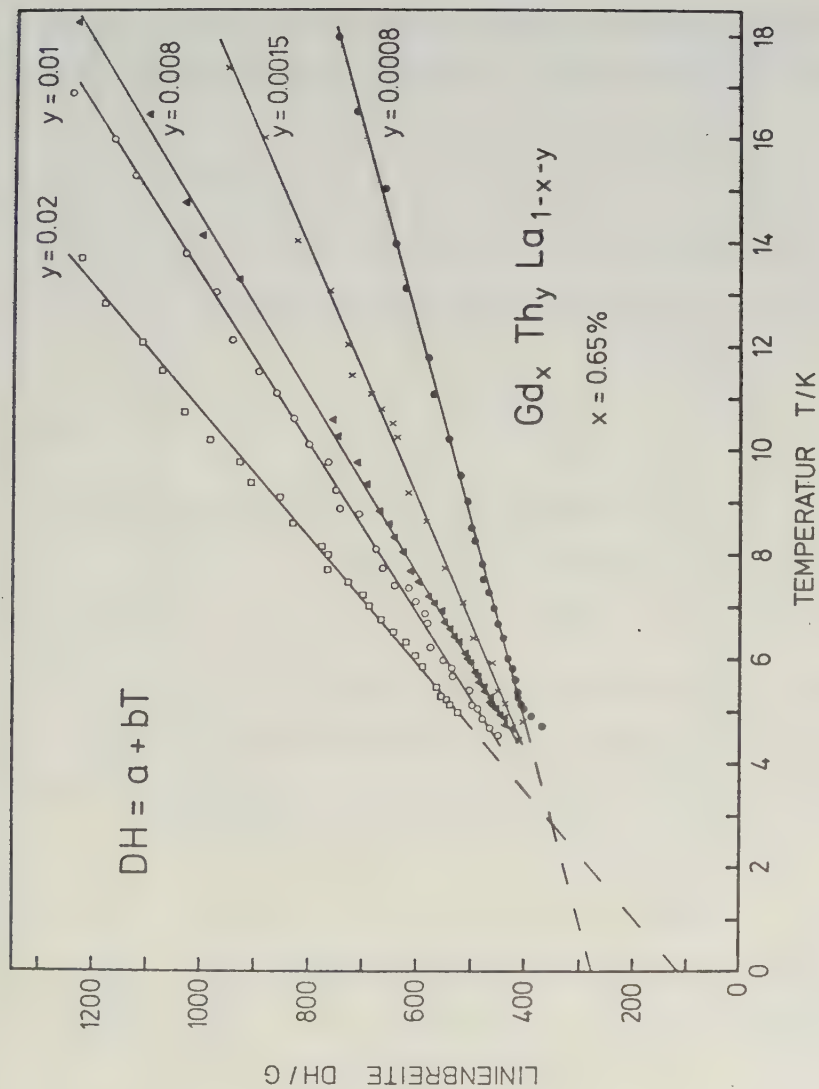


Abb. 24

der Restlinienbreite erklärt sich aus der Tatsache, daß mit zunehmender Th-Konzentration die kubische Phase stabilisiert wird (Kap. IV.3.).

Die thermische Linienverbreiterung b und der g -Faktor der Gd-Resonanz sind in Abbildung 25 und 26 als Funktion der Th-Konzentration aufgetragen. Die durchgezogene Kurve gibt die nach der bottleneck-Funktion durchgeführte Anpassung wieder, wobei der bottleneck-Faktor

$$\left(\frac{\delta_{eL}}{\delta_{eL} + \delta_{eL}} \right) \quad (103)$$

modifiziert ist und die durch Th induzierte Spin-Flip-Rate der Leitungselektronen dargestellt wird durch

$$\delta_{eL} = \delta_{eL}^{\circ} + \frac{\Delta \delta_{eL}^{Th}}{\Delta y} \cdot y \quad (104)$$

Aus diesem Ausdruck und den experimentellen Werten für die g -Verschiebung werden für die Th-Konzentrationen y die Raten $\Delta \delta_{eL}^{Th} \cdot y / \Delta y$ berechnet und als Funktion von y aufgetragen (Abbildung 27). Für die Steigung $\Delta \delta_{eL}^{Th} / \Delta y$ ergibt sich daraus

$$\frac{\Delta \delta_{eL}^{Th}}{\Delta y} = (24 \pm 2) \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1} / \text{at\%} \quad (105)$$

Mit diesem Wert wurden die bottleneck-Funktionen für b und Δg berechnet.

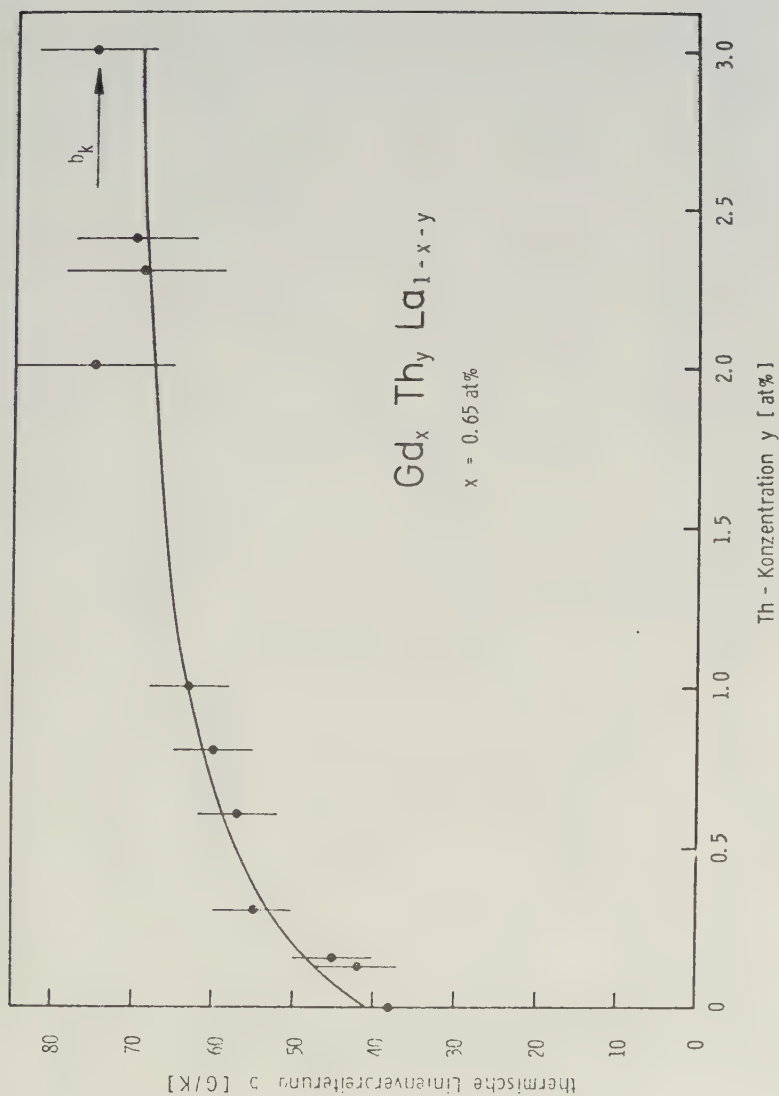


Abb. 25

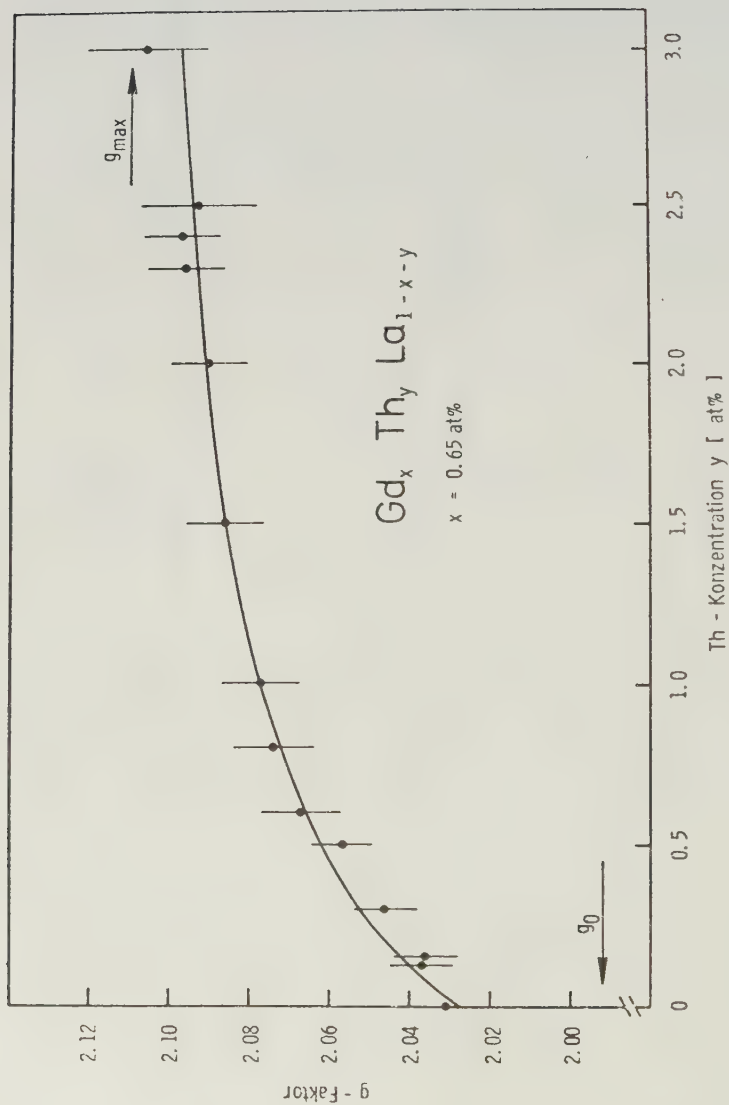


Abb. 26

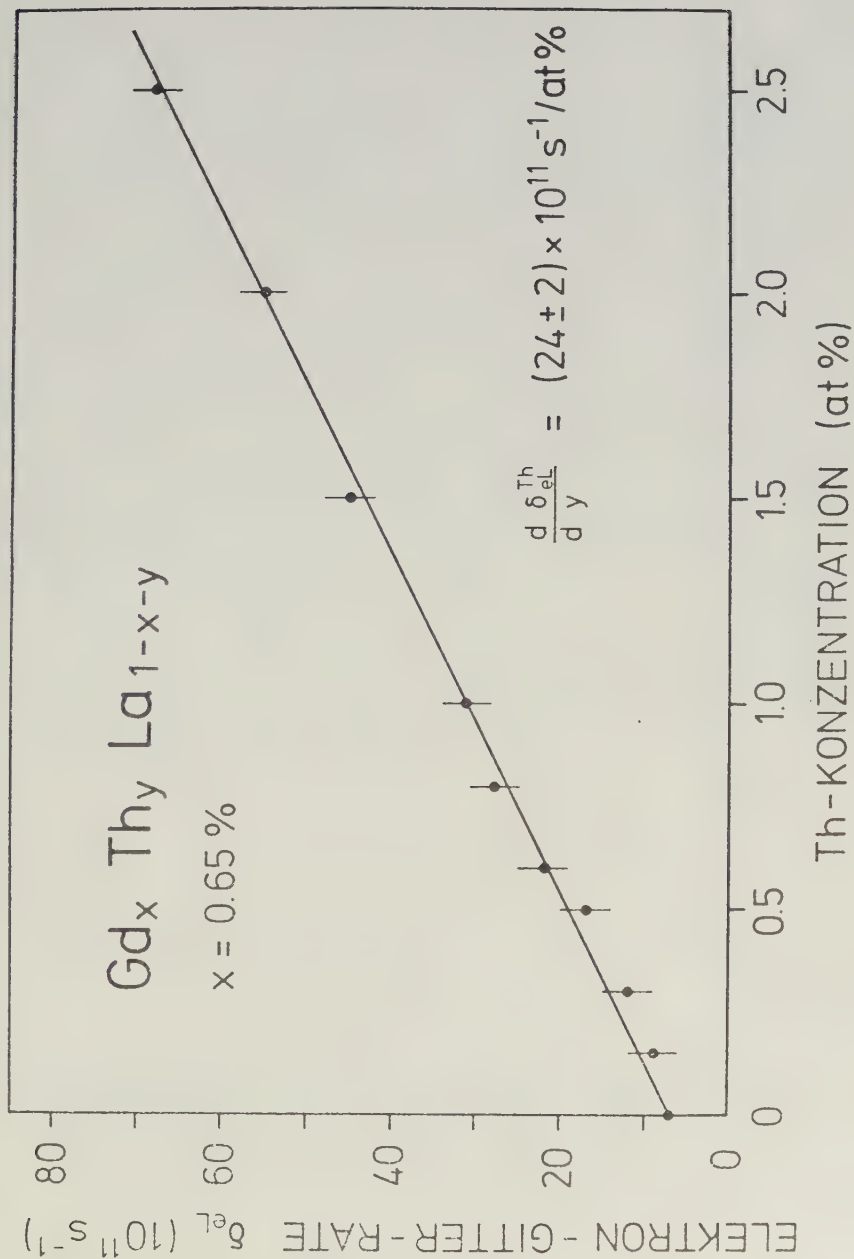


Abb. 27

ESR am $\text{Gd}(\text{Ce})\text{La}$

Die experimentellen Ergebnisse für die Gd-Resonanz im $\text{Ce}_y\text{La}_{1-y}$ zeigen im untersuchten Temperaturbereich für eine feste Gd-Konzentration x ($x=0,65$ at%) und feste Ce-Konzentration y keine Temperaturabhängigkeit des g -Faktors. Die Linienbreite $\text{DH}=1+bT$ der Gd-Resonanz als Funktion der Temperatur T für verschiedene Ce-Konzentrationen zeigt ebenso wie für $\text{Gd}(\text{ThLa})$ eine lineare Abhängigkeit von T mit Zunahme der Steigung b bei zunehmender Temperatur (Abbildung 28). Da metallurgisch nicht der gleiche Legierungseffekt wie für ThLa auftritt, wird die mit der Zunahme der Ce-Konzentration erwartete Zunahme der Restlinienbreite im wesentlichen linear mit y beobachtet (Abbildung 29).

In Abbildung 30 sind die experimentellen Ergebnisse für die thermische Linienverbreiterung b als Funktion der Ce-Konzentration y aufgetragen. Die bottleneck-Funktion wurde berechnet mit einer Steigung

$$\frac{\Delta \delta_{eL}^{\text{Ce}}}{\Delta y} = (10 \pm 3) \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1} / \text{at\%} \quad (106)$$

die sich aus der Bestimmung der Leitungselektronen-Gitter-Rate δ_{eL} über die Hasegawa-Gleichung ergibt, wobei die Punkte mit kleinerem Fehler eine höhere Signifikanz erhalten.

In Abbildung 31 sind die experimentellen Werte für die g -Faktoren der Gd-Resonanz als Funktion der Ce-Konzentration dargestellt. Mit zunehmender Konzentration y tritt eine systematische Abweichung vom bottleneck-Verhalten auf.

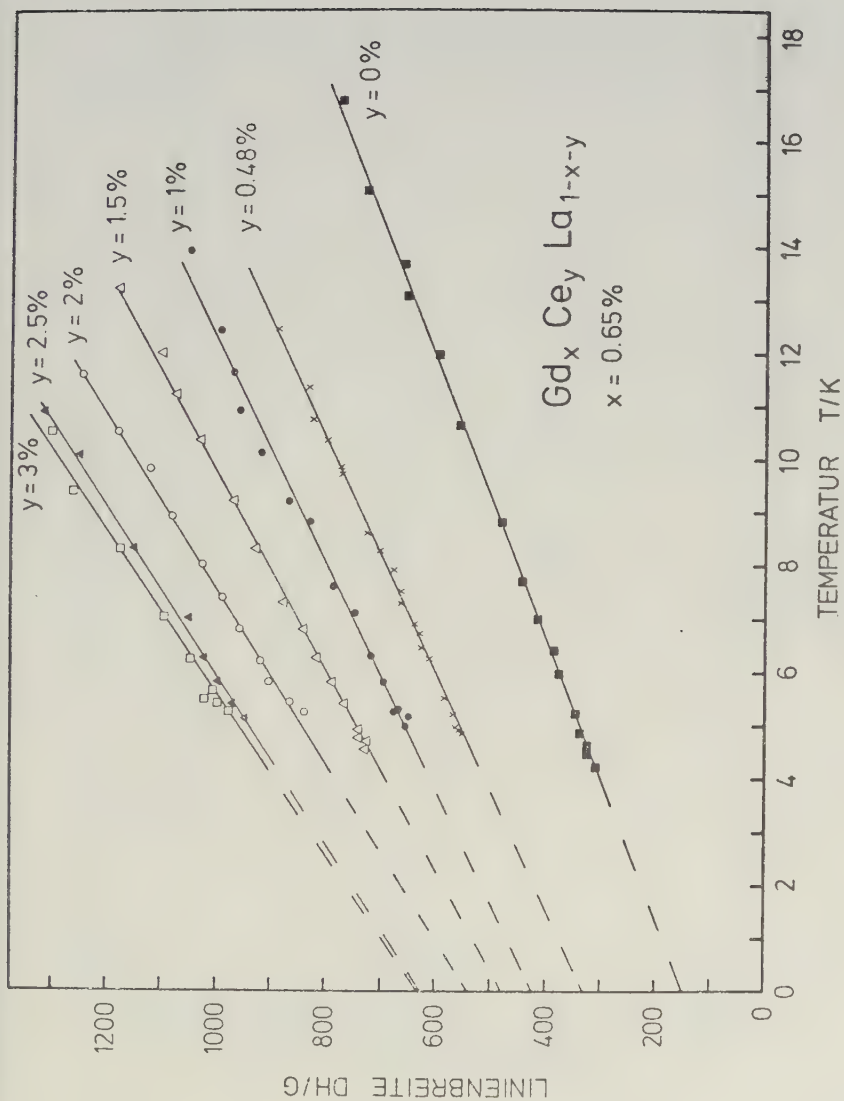


Abb. 28

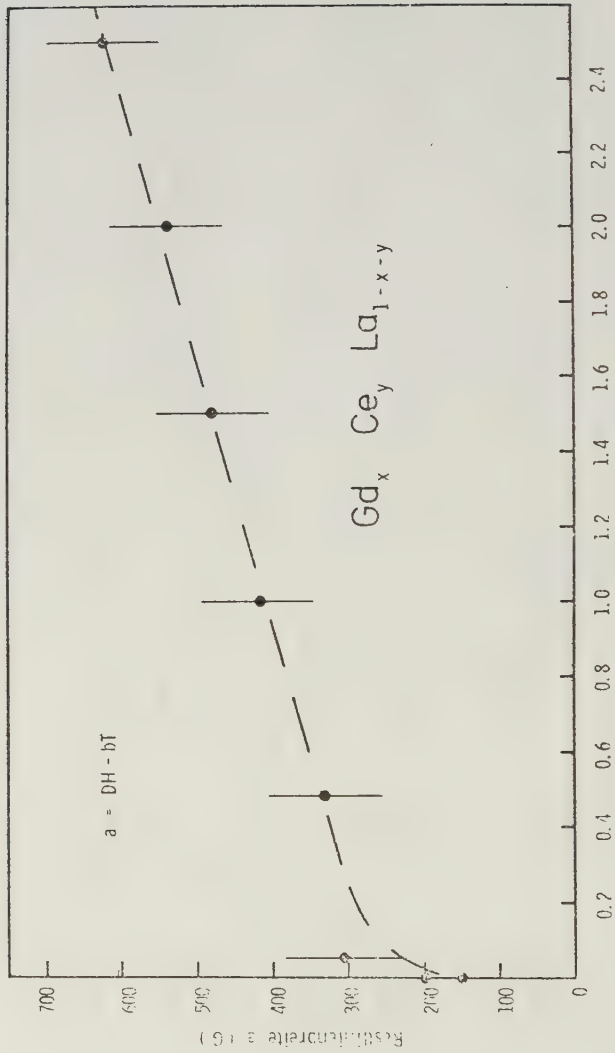


Abb. 29

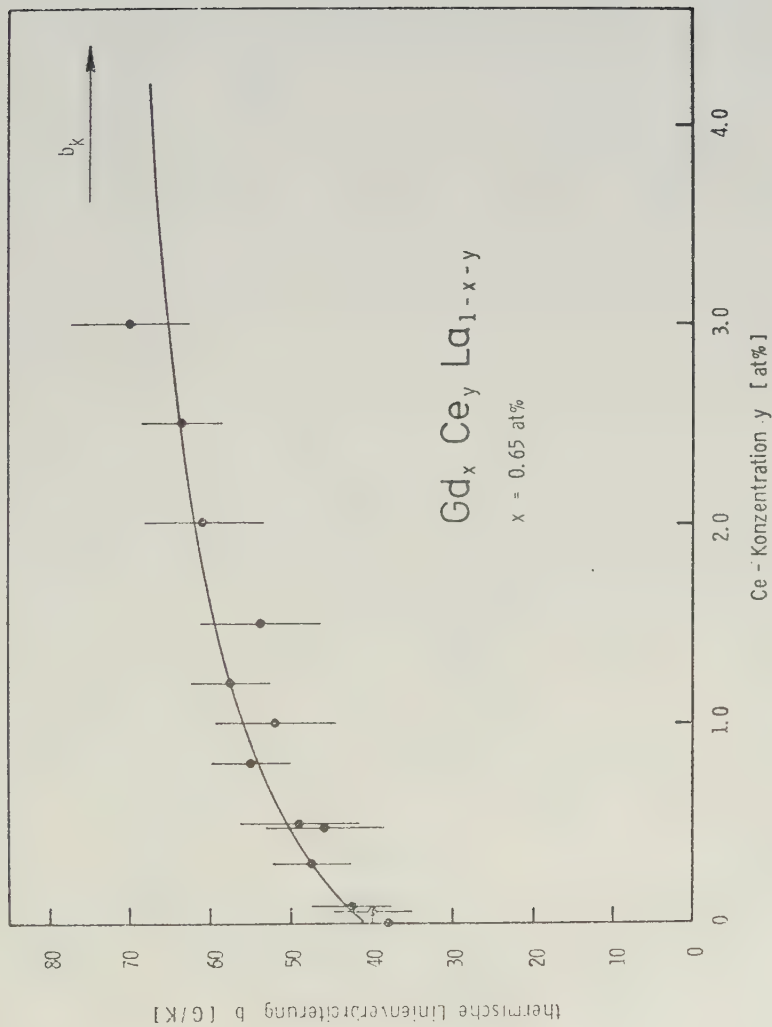


Abb. 30

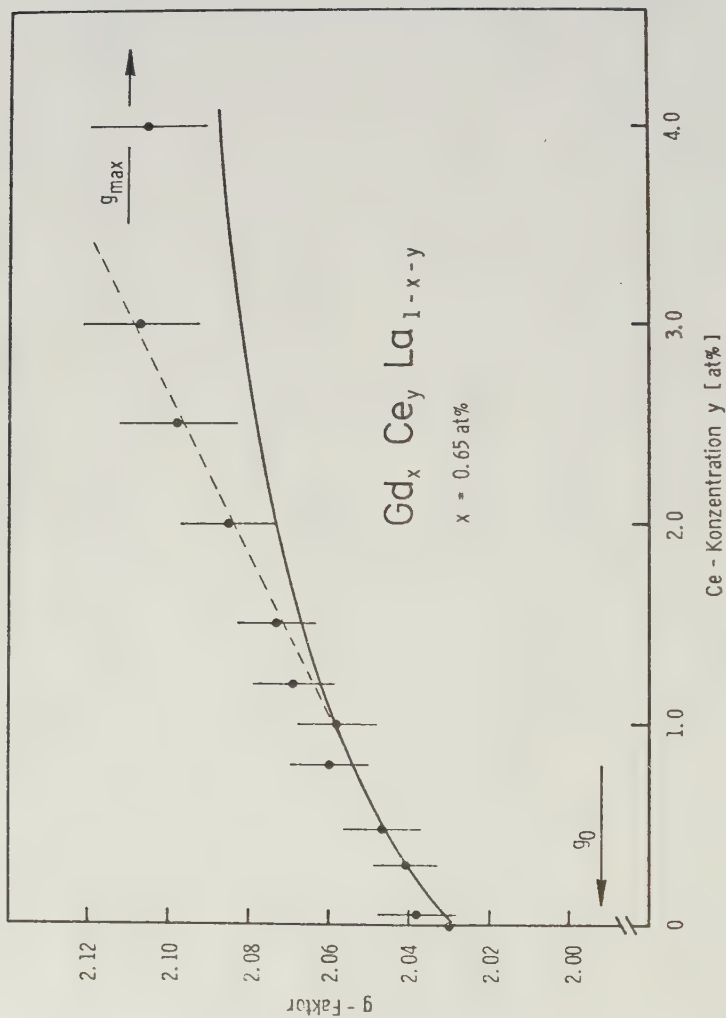


Abb. 31

Diese Abweichung von den für $y > 1\%$ berechneten g-Faktoren zu höheren Werten läßt sich durch $(g(y)^{\text{exp}} - g(y)^{\text{theor}} = g'(y))$:

$$g'(y) = 3 \cdot 10^1 y^2, \quad (y \text{ in } \%) \quad (107)$$

beschreiben. Die Messung bei $y=4\%$ hat als Einzelwert keine entscheidende Bedeutung, ist jedoch als Hinweis darauf zu sehen, daß der maximale g-Faktor der Gd-Resonanz im La (maximale Polarisation der Leitungselektronen am Gd-Platz) auch im CeLa der größte zu erwartende g-Faktor sein kann.

Der Wert, der sich für Konzentrationen $y \leq 1\text{at}\%$ ergibt, setzt sich aus zwei Anteilen zusammen:

- (1) der Austausch-Spin-Flip-Rate zwischen den magnetischen Ce-Ionen und den Leitungselektronen und
- (2) der Spin-Bahn-Spin-Flip-Relaxation, die herrührt von der Spin-Bahn Streuung der Leitungselektronen an magnetischen Verunreinigungszuständen (102)

Aus der Absenkung der supraleitenden Sprungtemperatur $\Delta T_c / \Delta y$ kann der Beitrag (1) abgeschätzt werden (Abbildung 32)

$$\left| \frac{\Delta T_c}{\Delta y} \right| = (1.5 \pm 0.2) \text{ K/at}\% \quad (108)$$

Nimmt man an, daß die T_c -Absenkung durch die AG-Theorie (für den magnetisch verdünnten Bereich) beschrieben werden kann, erhält

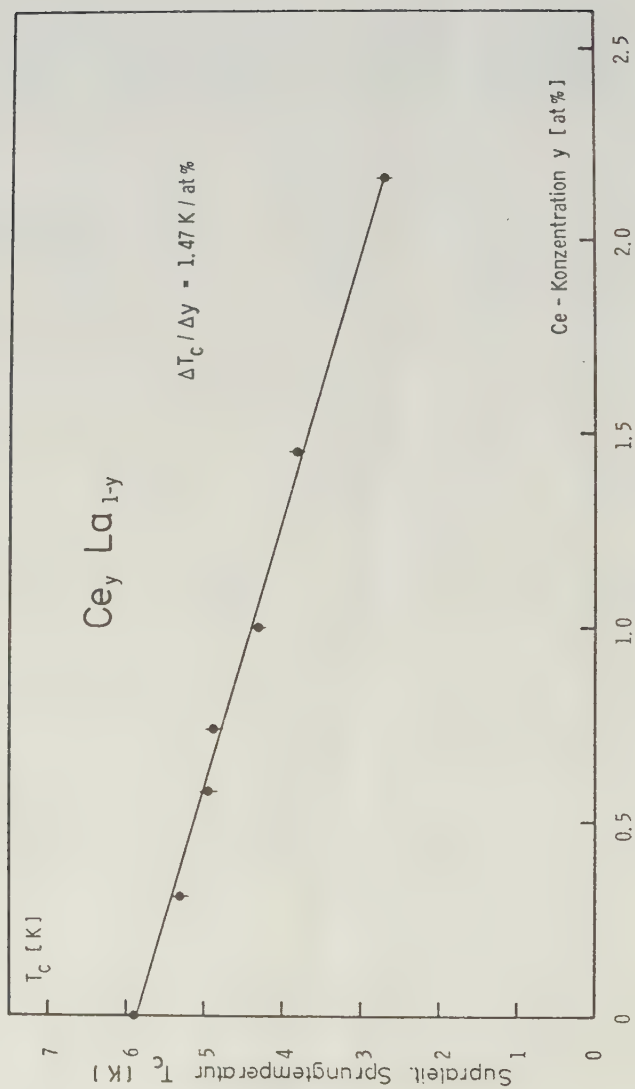


Abb. 32

man für die Austauschrelaxationsrate

$$\sum_{eL}^{A.G.} = 3.3 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1}/\text{at\%Ce} \quad (109)$$

Die Differenz zum Resultat, das durch die ESR gewonnen wurde, wird der Spin-Bahn-Relaxation zugeordnet:

$$\sum_{eL}^{S.O.} = 6.7 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1}/\text{at\%Ce} \quad (110)$$

Cornut und Coqblin (71) haben für CeLaAl_2 ein Modell für die Interpretation der Spin-Flip-Streureate der Leitungselektronen durch das 4f-Resonanz-Niveau vom Ce vorgeschlagen, das sowohl Spin- und Bahn-Austauschstreueung berücksichtigt als auch Kristallfeldefeffekte. Innerhalb eines Fehlers von $1,5 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1}/\text{at\%Ce}$ stimmt die nach diesem Modell (CC) berechnete Austausch-Räte mit der nach Abrikosov-Gorkov berechneten (Gleichung 109) überein, so daß auf eine ausführliche Diskussion des CC-Modells verzichtet wird.

Diskussion

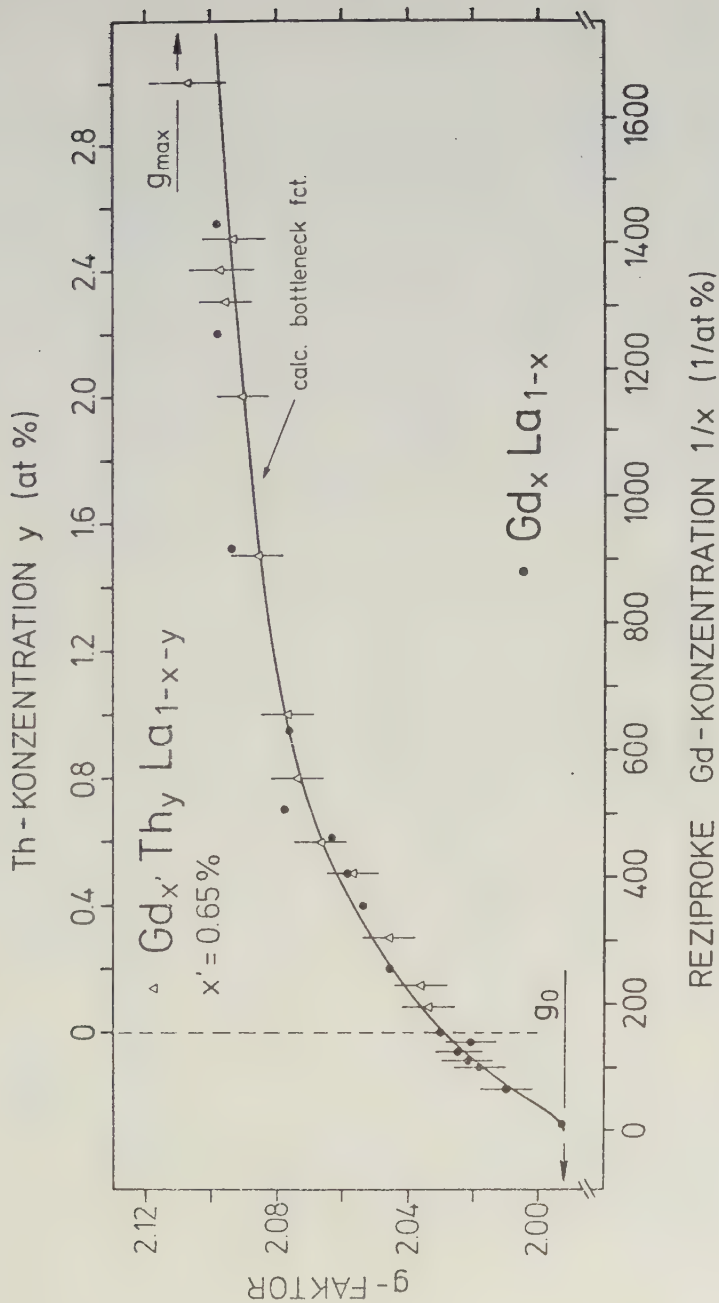
GdThLa

Ein überzeugendes Argument für die Anwendbarkeit der Theorie von Hasegawa ist durch Abbildung 33 gegeben. Der g-Faktor der Gd-Resonanz ist einmal als Funktion der reziproken Gd-Konzentration x (unterer Maßstab) aufgetragen, d.h. als Funktion der Verminderung der Austausch-Relaxationsrate δ_{ei} , und zum anderen als Funktion der Th-Konzentration (oberer Maßstab), d.h. als Funktion der Verstärkung der Elektron-Gitterrate. Das Ergebnis zeigt, wie das Resonanzverhalten des magnetischen Verunreinigungs-Spins allein durch das Verhältnis der Leitungselektronen-Gitterrelaxationsrate zur Austausch-Spin-Flip-Rate bestimmt ist, unabhängig davon, welcher der beiden möglichen Relaxationskanäle geöffnet wurde, um den bottleneck zu brechen.

Die AG-Theorie ist nur anwendbar, wenn für die Sprungpunktabsenkung durch magnetische Verunreinigungen allein der Spin-Austausch verantwortlich ist. Ob eine Beeinflussung des Verhaltens der Anfangsabsenkung $\Delta T_c / \Delta x$ durch die Anwesenheit eines starken Spin-Bahn-Streuers wie Th stattfindet, ist experimentell überprüft worden. Aus Abbildung 34 ergibt sich, daß die Sprungpunktabsenkung durch Th im La nur

$$\left| \frac{\Delta T_c}{\Delta \gamma} \right| \approx 0.2 \text{ K /at } \%$$

beträgt.



REZIPROKE Gd-Konzentration $1/x$ (1/at %)

Abb. 33

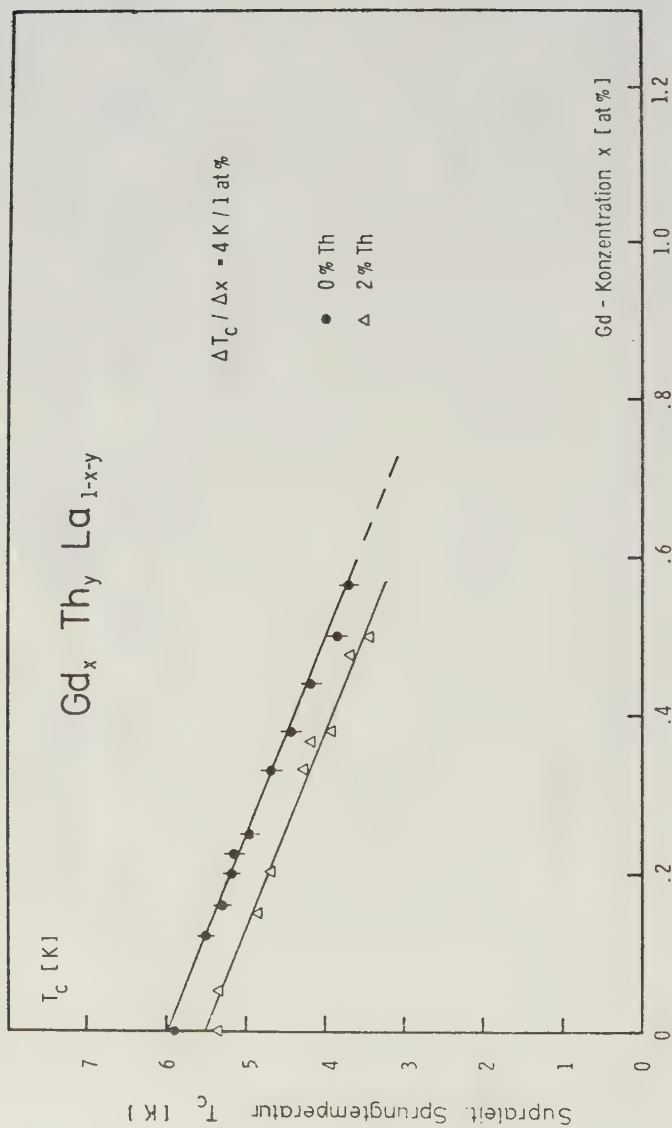


Abb. 34

Der Einfluß von Nicht-Austauschstreueung auf die Spin-Flip-Rate der Leitungselektronen zu Verunreinigungen ist vernachlässigbar klein im Vergleich zur T_C -Absenkung magnetischer Verunreinigungen. Entscheidend ist aber die Unterstützung der Annahme, daß

- (a) für GdLa der Einfluß der Nicht-Austausch-Streuung zwischen Leitungselektronen und Gd-Ionen keine entscheidende Bedeutung für die T_C -Absenkung hat, und
- (b) für EuLa die T_C -Absenkung ebenfalls durch die Austauschrate dominierend bestimmt ist.

Ein weiteres Resultat ergibt sich aus Abbildung 34, die T_C -Absenkung durch Gd im (ThLa) bleibt unbeeinflußt von der Anwesenheit des Th-Ions in der La-Matrix, und damit ist gerechtfertigt, für alle Proben konstanter Gd-Konzentration die gleiche Austauschrate $\dot{\sigma}_{ei}$ für die Auswertung der Ergebnisse zugrunde zu legen. Ein gegenteiliges Beispiel ist das System Ce(ThLa), das von Huber et al. (103) untersucht worden ist,

Ein Vergleich der vom Th induzierten Spin-Flip-Relaxationsrate im La mit der von Davidov et al. (69) bestimmten Rate im LaAl₂ von

$$\Delta \dot{\sigma}_{ei} = (5 \pm 2) \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1} / \text{at\%Th} \quad (112)$$

bestätigt indirekt die Joseph-Gschneidner Korrelation für die Laves Phasen (Kap. I.1). Durch den vorherrschenden Al-Al-Kontakt ist im LaAl₂ auch bei Substitution des La durch das nur wenig größere Th keine so starke Spin-Bahn Wechselwirkung zu

erwarten wie im La, da hier benachbarte Orbitale überlappen können. Weiter bestätigen diese Messungen am GdThLa die Annahme, daß für das Verhalten von Eu im La ein größerer Einfluß der Wechselwirkung mit den La-Nachbarn verantwortlich gemacht werden kann.

$\text{Gd}(\text{CeLa})$

Die ESR-Experimente am $\text{Gd}(\text{CeLa})$ decken eine Reihe von Problemen auf, die mit den Wechselwirkungen einer zusätzlichen magnetischen Verunreinigung in der La-Matrix verbunden sind und deren Resonanz nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden konnte.

Mit zunehmender Konzentration y werden direkte und indirekte Wechselwirkungen zwischen den lokalisierten Momenten ($\text{Gd} \leftrightarrow \text{Ce}$ und $\text{Ce} \leftrightarrow \text{Ce}$) auftreten und als Ursache für Abweichungen vom bottleneck-Verhalten der magnetischen Resonanz des Gd-Ions erwartet.

Das Entmagnetisierungsfeld ist bereits in der Auswertung berücksichtigt worden. Der hierdurch verursachte Effekt auf den "experimentellen" g-Faktor wäre eine Verkleinerung des "wahren" g-Faktors, da das von außen angelegte Feld um das Entmagnetisierungsfeld vergrößert werden muß, um die Resonanzbedingung zu erfüllen.

Der mit $10 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1} / \text{at\%Ce}$ gefundene Wert für die vom Ce induzierte Spin-Flip-Rate ist wieder größer als der von Davidov et.

al. (69) angegebene Wert für CeLaAl_2 mit $7 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1} / \text{at\%}$ und wird erklärt mit den gleichen Argumenten wie die Ergebnisse von Th.

Von Sugawara und Eguchi (104) wurde experimentell eine anormale Austauschstreuung (Kondo-Effekt) für den magnetisch verdünnten Supraleiter CeLa gefunden. Sie interpretieren ihre Ergebnisse mit einem einfachen Ausdruck für die effektive Austauschstreureate (31)

$$\delta_{\text{el}}^{\text{eff}} = \frac{x \cdot \pi N_0(E_F) \gamma_{sf}^2 S(S+1)}{(1 - N_0(E_F) \gamma_{sf} \ln(T/T_F))^2} \quad (113)$$

x ist die Verunreinigungskonzentration, T_F die Fermitemperatur (für La: $8 \cdot 10^4 \text{ K}$). Danach ist die Austauschstreuung wie in der ersten Bornschen Näherung proportional zur Konzentration x, unterscheidet sich aber in der Temperaturabhängigkeit. Mit einem ähnlichen Ausdruck für den Paarbrechungsparameter in zweiter Bornscher Näherung beschreiben Fischer (105) und Müller-Hartmann und Zittartz (32) (Kap. I.2) die Austauschstreuung. Die danach erwartete schwache Temperaturabhängigkeit des g-Faktors der Gd-Resonanz und einer nichtlinearen Temperaturabhängigkeit der Linienbreite kann experimentell nicht nachgewiesen werden, da

- (a) die Austauschrate nur ein Drittel der gesamten Leitungselektronen-Ce-Spin-Flip-Rate ist, und daher ein Effekt entsprechend gering sein wird. Eine Abschätzung ergibt, daß erst

unterhalb von 4K eine deutliche Abweichung vom temperatur-unabhängigen Verhalten des g-Faktors gefunden werden kann.

(b) die durch Spin-Bahnwechselwirkung hervorgerufene Spin-Flip-Streurate temperaturunabhängig (102) ist und dominiert.

Die experimentellen ESR-Ergebnisse sind daher nicht als Widerspruch zum Rahmen der Modellvorstellungen für CeLa anzusehen. Offen ist jedoch die Frage, ob die Abweichungen vom linearen Konzentrationsverhalten der lokalen Eigenschaften (bzw. die Abweichungen vom bottleneck-Verhalten, siehe Abbildung 31) erklärt werden können.

Es wird angenommen, daß die starke Hybridisierung für Ce zwischen lokalisierten 4f Elektronen und Leitungselektronen verantwortlich ist für den Kondo-Effekt, der beschrieben werden kann im Anderson-Modell. Der 4f-Zustand liegt dicht unter der Fermi-Kante E_F (75), so daß der Resonanzstreuprozeß stärker ist als der normale Austauschprozeß

($J_{sf} < 0$, da $|J_{cm}| > |J_{atm}|$, Kap. I.2.).

Der effektive negative Austauschparameter koppelt Leitungselektronen und das lokalisierte Ce-Moment antiferromagnetisch. Wie weitgehend aber die vom Ce induzierte Polarisationswolke lokal oder ausgedehnt ist und damit die Polarisierung der Leitungselektronen am Ort des Gd-Ions teilweise kompensiert oder erhöht (was für die Messungen zutreffen würde), läßt sich hieraus nicht

abschätzen. Coqblin und Schrieffer (26) erhalten auf der Grundlage des Anderson-Modells eine modifizierte RKKY-Wechselwirkung mit starker Anisotropie. Das würde bedeuten, daß für verschiedene Gd-Ionen verschiedene Beiträge zur Suszeptibilität durch eine anisotrope Polarisierung der Leitungselektronen durch Ce auftreten und eine Streuung der g-Faktoren vorliegt. Die resultierende inhomogene Linienverbreiterung könnte zwar die Ursache für die hohen Restlinien sein (Abbildung 29, S. 129). Eine eindeutige Erklärung zum experimentell beobachteten Beitrag zum lokalen Feld am Ort des Gd kann hieraus nicht gefunden werden.

Es ist anzunehmen, daß im Gd(CeLa) die direkte Ce-Ce-Wechselwirkung einen entscheidenden Einfluß auf das Gd-Resonanzverhalten hat; denn sucht man die elementarste Größe, die sich als Funktion der Konzentration quadratisch ändert, findet man die Wahrscheinlichkeit dafür, daß zwei Ce-Ionen auf benachbarten Gitterplätzen sitzen. Bestätigt wird diese Annahme durch Widerstandsmessungen von Wollan und Finnemore (107) am LaCe mit Ce-Konzentration $y < 4\%$. Sie finden eine Variation des Widerstandsmaximums T_m als quadratische Funktion der Ce-Konzentration. Für eine quantitative Abschätzung der zusätzlichen Wechselwirkungen von Ce-Ce-Nachbarn und damit eine Aussage über ein mittleres Molekularfeld am Ort des Gd-Ions fehlt ein theoretisches Konzept.

Für die Annahme eines zusätzlichen Beitrages zum Feld am Gd-Platz spricht auch die Tatsache, daß die Dynamik der Resonanz nicht entscheidend beeinflußt ist, wie sich aus der Anpassung der bottleneck-Funktion an die experimentellen Werte für die thermische Linienverbreiterung ergibt (Abbildung 30, S. 130). Die Abbildung 35 zeigt für 0% und 1% Ce im GdLa die gleiche T_C -Absenkung für Gd. Es hätte wie im Fall von Th (Abbildung 34) angenommen werden können, daß die Spin-Bahn-Streuung die s- und d-Leitungsband-Elektronen stärker mischt und dann die AG-Theorie nicht mehr anwendbar wäre. Die Messungen zeigen, daß dies nicht der Fall ist.

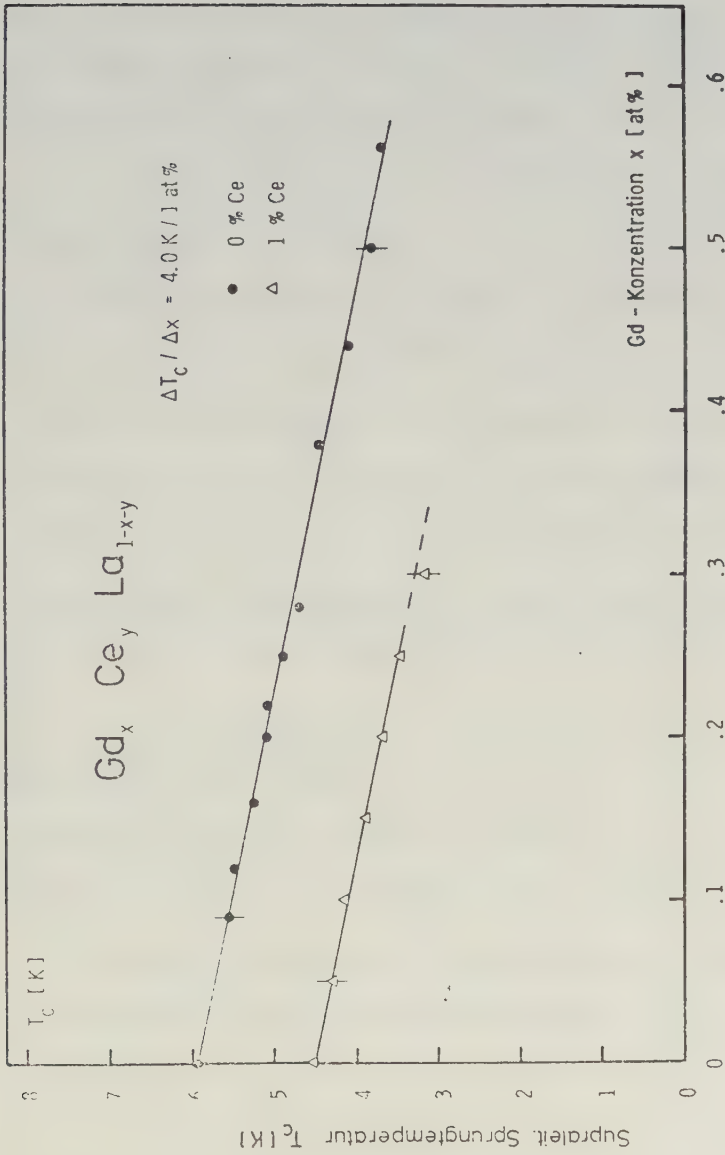


Abb. 35

VII. Zusammenfassung und Ergebnisse

In dieser Arbeit wurde die Resonanz von Gd und Eu verdünnt in La (und LaAl_2) als Funktion der Konzentration und der Temperatur nachgewiesen. Die Experimente haben erwiesen, daß in diesen Systemen ein "bottleneck" im Relaxationsmechanismus existiert. Das Studium dieses "bottleneck"-Verhaltens ist Ausgangspunkt für die Untersuchung der Dynamik zwischen den lokalisierten Momenten und den Leitungselektronen, da hieraus die Relaxationsrate von den Leitungselektronen zu den Verunreinigungen ϵ_i direkt bestimmt werden konnte. Der Vergleich dieser Rate mit dem Paarbrechungsparameter δ_{ei}^{AG} , der die Absenkung der Supraleitungssprungtemperatur beschreibt, ergibt für GdLa und GdLaAl_2 eine Übereinstimmung der Raten. Das läßt den Schluß zu, daß die Austauschwechselwirkung in beiden Fällen der dominierende Kopplungsmechanismus zwischen Leitungselektronen und lokalisiertem Moment ist.

Für die Ableitung des effektiven Austauschparameters J_{sf} aus den Relaxationsraten und der maximalen g-Verschiebung wurde im Zusammenhang mit der Frage nach der strukturbedingten Zustandsdichte $N_0(E_F)$ das enhancement der spezifischen Wärme und der Leitungselektronen-Suszeptibilität diskutiert. Daraus hat sich ergeben, daß für LaAl_2 eine ähnlich hohe Zustandsdichte ($N_0(E_F) = 1,5$ Zustände/eV·Spin) angenommen werden muß wie für La ($N_0(E_F) = 1,3$ Zustände/eV·Spin).

Die Eigenschaften vom Gd im La und LaAl₂ können durch eine konstante positive und stark lokalisierte Austauschwechselwirkung ($J_{sf}(\text{La}) \sim 50 \text{ meV}$ - Tabelle II, S.93, $J_{sf}(\text{LaAl}_2) \sim 40 \text{ meV}$ - Tabelle III, S. 108) erklärt werden.

Für Eu ergibt sich insbesondere aus den Experimenten am EuLa eine andere Situation. Die Diskussion der Eu-Eigenschaften legt nahe, das Auftreten von negativen Beiträgen J_{cm} zum effektiven Austausch J_{sf} anzunehmen, wegen des sehr viel stärkeren Überlapps p der 4f-Wellenfunktionen mit den Leitungsbandfunktionen. Die Sprungpunktabsenkung sollte im Fall eines reinen atomaren Austauschs direkt mit dem Spin korreliert sein, und damit so groß wie die Absenkung für GdLa. Es wurde jedoch eine kleinere T_c -Absenkung gefunden.

Die folgende Übersicht verdeutlicht diesen Sachverhalt:

System

Gd <u>La</u>	$J_{sf} \equiv J_{atm} \sim 50 \text{ meV}$	δ-förmige Wechselwirkung
Gd <u>LaAl₂</u>	$J_{sf} \equiv J_{atm} \sim 40 \text{ meV}$	
Eu <u>La</u>	$J_{sf}^{eff} \equiv \langle J_{sf}(q) \rangle = \langle (J_{atm}(q) + J_{cm}(q)) \rangle \sim 40 \text{ meV}$	
Eu <u>LaAl₂</u>	$J_{sf}^{eff} \equiv \langle J_{sf}(q) \rangle = \langle (J_{atm}(q) + J_{cm}(q)) \rangle \sim 25 \text{ meV}$	

Die Folge des Überlapps von Eu- mit benachbarten La-Orbitalen ist aber auch das Anwachsen einer Spin-Bahn-Streuung $J_{ei}^{s.o.}$ (siehe Seite 121) für EuLa, die als Nicht-Austausch-

Prozeß das ESR-Verhalten beeinflussen kann. Für Ce mit einer größeren Nähe des 4f-Niveaus zur Fermi-Kante wird auch eine schnellere Relaxation als für Eu durch die Spin-Bahnwechselwirkung gefunden. Daraus ergibt sich eine Korrelation der Spin-Bahn-Spin-Flip-Streuung der Leitungselektronen an magnetischen Verunreinigungszuständen mit der Stärke der Beimischungen der 4f-Wellenfunktion zu den Leitungsbandfunktionen.

$$\text{Gd}_{\delta_{ei}}^{\text{s.o.}} \sim 1 < \text{Eu}_{\delta_{ei}}^{\text{s.o.}} \sim 4 < \text{Ce}_{\delta_{ei}}^{\text{s.o.}} \sim 7$$

Die Raten sind angegeben in $10^{11} \text{ sec}^{-1}/\text{at\%}$.

Die Diskussion der ESR-Ergebnisse vom Gd(ThLa) bestätigt indirekt die Joseph-Gschneidner-Korrelation und erklärt in diesem Zusammenhang die beobachteten Unterschiede im Verhalten vom EuLa im Vergleich zu EuLaAl₂ dadurch, daß die Wahrscheinlichkeit für einen starken nächsten-Nachbar-Kontakt wie für Th auch für Eu im La als sehr viel größer anzunehmen ist, und damit Ursache sein kann für die größeren Spin-Bahn-Wechselwirkungen.

Tabelle I. 1. Überblick über bekannte Ergebnisse - ESR -

Wirt	Verunreinigung	Konz. x [at%]	g-Faktor	b_K [G/K]	Referenz
GdAl ₂	Gd		1.982±0,003	-	(63)
GdAl ₂	Gd		1.985±0,003		(55)
Gd _x La _{1-x} Al ₂	Gd	0.45	2.019	45±5	(66)
Gd _x La _{1-x} Al ₂	Gd	1.655	1.99±0.01		(65)
Gd _x La _{1-x} Al ₂	Gd	0.25	2.055		}
Gd _x La _{1-x} Al ₂	Gd	100	1.989±0.005	60±10	
Gd _x La _{1-x} Al ₂	Gd	0.03	1.99 ±0.01	65±10	}
Gd _x La _{1-x} Al ₂	Gd	0.6	1.988±0.003		
EuAl ₂	Eu		1.994±0.003		(63)
Gd _x La _{1-x}	Gd	13	1.995±0.005		(72)

Tabelle I. 2. Überblick über bekannte Ergebnisse - ESR -

Wirt	Verunreinigung	Δg	$\Delta\delta_{ei}/\Delta x$ [$10^{11} \text{ sec}^{-1}/\text{at}\%$]	J berechnet mit		$K(\alpha)$	J_{sf} [eV]	Referenz
				$N_o(E_F)$ [Zustände eV·at·Spin]	α			
GdAl ₂	Gd	-0.01		0.3			-0.03	(63)
GdAl ₂	Gd	-0.01		-			-0.03	(55)
GdAl ₂	Gd	-0.003		-			-	(78)
EuAl ₂	Eu	-		-			-	(63)
LaAl ₂	Gd	+0.027		1.5			+0.017	(66)
LaAl ₂	Gd	+0.063		1.6			+0.040	(78)
LaAl ₂	Gd	+0.12 (s-Elektr.)	1±0.6	0.35	0.56	0.28	+0.13	(68)
LaAl ₂	Gd	-0.01 (d-Elektr.)	—	0.12	0.5	-	-0.035	
(GdLa)Al ₂	Th	—	5±2					(69)
(GdLa)Al ₂	Ce	—	7±2					
Gd _x La _{1-x}	Gd							(72)

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1. H. Hasegawa, Progr. Th. Phys. 21, 483 (1959)
2. A.C. Gossard, A.J. Heeger, J.H. Wernick,
J. Appl. Phys. 38, 1251 (1967)
3. K.A. Gschneidner, O.D. McMasters, Alexander,
Metall. Trans. 1, 1961 (1971)
4. R.R. Joseph, K.A. Gschneidner,
Scripta Metall 2, 631 (1968)
5. R.E. Hungsberg, K.A. Gschneidner,
J. Phys. Chem. Solids 33, 401 (1972)
6. M. Hansen Constit. of Binary Alloys
McGraw-Hill Co., New York 1958
7. M.B. Maple, Z. Fisk,
Proc. Int. Conf. Low Temp. Phys. 11th,
Vol. 2, 1288, Schottland (1968)
8. eigene Messungen ergeben: $T_C = 3.27 \text{ K}$, $H_{C2}: 8-12 \text{ kG}$
9. M.B. Maple, Dissertation 1969
10. A.C. Switendick, private Mitteilung
11. F.H. Spedding, J.J. Hanak, A.H. Daane,
J. Less. Com. Metals 3, 110 (1961)
12. D.S. Evans, G.V. Raynor, R.T. Weiner,
J. Nucl. Materials 2, 121 (1960)
13. Gmelin-Handbuch, Teil B3, 68 (1974)
14. D.L. Johnson, D.K. Finnemore,
Phys. Rev. 158, 376 (1967)

15. K.A. Gschneidner,
Sol.St.Phys. 16, 275 (1964)
16. G.S. Anderson, S. Levgold, F.H. Spedding
Phys. Rev. 109, 243 (1958)
17. A. Berman, M.W. Zemansky, H.A. Boorse
Phys. Rev. 109, 70 (1958)
18. Y. Baer, G. Busch,
Phys. Rev. Lett. 31, 35 (1973)
19. H.W. Myron, S.H. Liu,
Phys. Rev. B1, 2414 (1970)
20. B.T. Matthias, H. Suhl, E.Corenzwit,
Phys. Rev. Lett. 1, 92 (1958)
21. C. Herring, Physica 24, 184 (1958)
H. Suhl, B.T. Matthias,
Phys. Rev. 114, 977 (1959)
22. T. Kasuya, in Rado-Suhl, Magnetism
Band II B, S. 215
23. K. Yosida, Phys. Rev. 106, 893 (1957)
Phys. Rev. 107, 396 (1957)
24. R.E. Watson, S. Koide, M. Peter, A.J. Freeman,
Phys. Rev. 139, A167 (1965)
R.E. Watson, A.J. Freeman, S. Koide,
Phys. Rev. 186, 625 (1969)
25. R.E. Watson, in Hyperfine Interactions, S. 413,
Acad. Press, New York (1967)

26. B. Coqblin, J.R. Schrieffer,
Phys. Rev. 185, 847 (1969)
27. J.O. Dimmock, A.J. Freeman,
Phys. Rev. Lett. 13, 750 (1964)
F.R. McFeely, S.P. Kowalczyk, L. Ley, D.A. Shirley
Phys. Lett. 45A, 227 (1973)
28. B. Coqblin, C.F. Ratto,
Phys. Rev. Lett. 21, 1065 (1968)
29. B. Caroli, J. Phys. F: Metal Phys. 5, 1399 (1975)
30. A.A. Abrikosov, L.P. Gorkov,
Sov. Phys. JETP 12, 1243 (1961)
31. A.A. Abrikosov,
Physics 2, 5 (1965)
32. E. Müller-Hartmann, J. Zittartz,
Phys. Rev. Lett. 26, 428 (1971)
33. M.J. Zuckermann,
Phys. Rev. 168, 390 (1968)
34. M.B. Maple in Rado-Suhl, Bd. V, S. 289
35. W.L. McMillan, Phys. Rev. 167, 331 (1968)
36. J.M. Ziman, Prinzipien der Festkörpertheorie
Verlag Harri Deutsch, Zürich 1975
37. D. Pines in: Solid State Physics, Vol. 1, 367 (1955)
38. D.R. Hamann, A. Overhauser,
Phys. Rev. 143, 183 (1966)
39. T. Moriya J. Phys. Soc. Jap. 18, 16 (1963)
40. R.W. Shaw, W.W. Warren,
Phys. Rev. B3, 1562 (1971)

41. C. Herring in Rado-Suhl Bd. IV
42. J.H. Van Vleck
Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities,
Oxford University Press 1966
43. S.V. Vonsovskii, Y.A. Izyumov,
Sov. Phys. USPEKHJ 77, 377 (1963)
44. R. Orbach Proc. of the XVI Congress Ampere, 177 (1970)
M. Peter Proc. of the XVI Congress Ampere, 192 (1970)
M. Peter Helv. Phys. Acta 40, 301 (1967)
A.J. Heeger Sol. State Phys. 23, 283 (1969)
R. Orbach, M. Peter, D. Shaltiel, Proceedings of the Conference of Haute-Nendaz, 9 (1973)
J. Dupraz, B. Giovannini, R. Orbach, J. P. Riley, J. Zittkova,
Proc. of the Int. Symp. on Electron Nuclear
Magn. Res., Melbourne, 197 (1967)
45. J. Korringa Physica 16, 601 (1950)
46. J. Zittkova-Wilcox,
Phys. Rev. B7, 3203 (1973)
47. A. Overhauser,
Phys. Rev. 89, 689 (1953)
48. A.C. Gossard, T.Y. Kometani, J.H. Wernick,
J. Appl. Phys. 39, 849 (1968)
49. J.R. Asik, M.A. Ball, C.P. Slichter,
Phys. Rev. Lett. 16, 740 (1966)
50. T. Plefka Phys. Stat. Solidi b51, K113 (1972)
Barnes Phys. Rev. B7, 2163 (1973)

51. F.J. Dyson Phys. Rev. 98, 349 (1955)
52. C. Kittel Einführung in die Festkörperphysik
S. 590, Oldenbourg-Verlag München
53. G. Feher, A.F. Kip,
Phys. Rev. 98, 337 (1955)
54. M. Peter, D. Shaltiel, J.H. Wernick, H.J. Williams, J.B. Mock,
R.C. Sherwood,
Phys. Rev. 126, 1395 (1962)
55. H. Hacker, R. Gupta, M.K. Shepard,
Phys. Stat. Solidi (a) 9, 601 (1972)
56. A. Brown, J.H. Westbrook in
Intermetallic Compounds, J. Wiley,
New York, S. 301
57. D.K. Finnemore, D.C. Hopkins, P.E. Palmer,
Phys. Rev. Lett. 15, 891 (1965)
58. J.G. Huber, W.A. Fertig, M.B. Maple,
Sol. St. Comm. 15, 453 (1974)
59. H.E. Nigh, S. Levgold, F.H. Spedding,
Phys. Rev. 132, 1092 (1963)
60. S. Foner Rev.Sci.Instr 27, 548 (1956)
Rev.Sci.Instr. 30, 548 (1959)
61. V.Jaccarino, B.T. Matthias, M. Peter, H. Suhl, J.H. Wernick
Phys. Rev. Lett. 5, 251 (1960)
62. V. Jaccarino J.Appl.Phys. 32 S, 102 S (1961)
63. M. Peter J.Appl.Phys. 32 S, 338 S (1961)

64. R. Lacroix Helv. Phys. Acta 30, 374 (1957)
A. Abragam, B. Bleaney
Electron Paramagnetic Resonance of...
Clarendon Press Oxford (1970)
65. D. Shaltiel, J.H. Wernick, V. Jaccarino
J.Appl.Phys. 35, 978 (1964)
66. B.R. Coles, D. Griffiths, R.J. Lowin, R.H. Taylor
J. Phys. C3, L 121 (1970)
67. G. Koopmann, U. Engel, K. Baberschke, S. Hufner
Sol. St. Comm. 11, 1197 (1972)
68. D. Davidov, A. Chelkowski, C. Rettori, R. Orbach
Phys. Rev. B7, 1029 (1973)
69. D. Davidov, C. Rettori, E.P. Chock, R. Orbach, M.B. Maple
Proc. AIP No. 10, 138 (1972)
"Magnetism and Magnetic Materials"
70. Y. Yafet J.Appl.Phys. 42, 1564 (1971)
71. B. Cornut, B. Coqblin
Sol. St. Comm. 13, 1171 (1973)
72. A.M. Harris, J. Popplewell, R.S. Tebble
Proc. Phys. Soc. 88, 679 (1966)
73. D.K. Finnemore, D.C. Hopkins, P.E. Palmer
Phys.Rev.Lett. 15, 891 (1965)
74. G. Koopmann, K. Baberschke, S. Hufner
Phys. Lett. 50A, 407 (1975)
75. M.B. Maple, J. Wittig, K.S. Kim
Phys. Rev. Lett. 23, 1375 (1969)

- 76. D. Gumprecht Dissertation, Freie Universität Berlin (1974)
- 77. J.G.Huber, W.A. Fertig, M.B. Maple
Solid St. Comm. 15, 453 (1974)
- 78. R.H. Taylor J. Phys. F: Metal Phys. 3, L110 (1973)
- 79. R.E. Watson, A.J. Freeman
Phys. Rev. 152, 566 (1866)
- 80. R. Orbach, M. Peter, D. Shaltiel
Proc. Conf. Haute-Nendaz, 7 (1973)
- 81. H. Lock Proc. Phys. Soc. Lond. B70, 566 (1957)
- 82. La-Suszeptibilität: Gmelin Handbuch 39, Tl B3, S. 285
- 83. A. Narath in Hyperfine Interactions, Freeman-Frankel,
Acad. Press, New York (1967)
- 84. D. Shaltiel in Hyperfine Interactions, Freeman-Frankel,
Acad. Press, New York, 737 (1967)
- 85. . Klemm in Landolf-Börnstein 1325, S. 389
- 86. E.P. Chock, Chui, D. Davidov
Phys. Rev. Lett. 27, 582 (1971)
- 87. A.M. Toxen, P.C. Kwok, R.J. Gambino
Phys. Rev. Lett. 21, 792 (1968)
A.M. Toxen, R.J. Gambino
Phys. Lett. 28A, 214 (1968)
- 88. G. Gladstone in Parks: Superconductivity Vol.2, (1969)
- 89. F. Dintelmann, K.H.J. Buschow
Z. angew. Phys. 31, 181 (1971)
- 90. M.B. Maple Sol. St. Comm. 12, 653 (1973)

91. R.A. Hein, R.L. Falge, B.T. Matthias, C. Corenzwit
Phys. Rev. Lett. 2, 500 (1959)
92. H. Suhl, B.T. Matthias, L.R. Walker
Phys. Rev. Lett. 3, 552 (1959)
93. G. Gladstone, M.A. Jensen, J.R. Schrieffer,
in: Parks II, Superconductivity, Marcel
Dekker Inc. New York 1969
94. J.D. Leslie, R.L. Cappelletti, D.M. Ginsberg, D.K. Finnemore,
F.H. Spedding, B.J. Beaudry,
Phys. Rev. 134, A309 (1964)
95. A. Messiah Quantum Mechanics Vol.I, North-Holland
Publishing Co. (1967)
und andere Quantenmechanik-Bücher
96. D.E. MacLaughlin, M. Daugherty, K. Parvin
Sol. St. Comm. 12, 5 (1973)
97. D.M. Eagles Sol. St. Comm. 12, 291 (1973)
Phys. kond. Materie 16, 181 (1972)
preprint 1, submitted to Z. Phys. B (1975)
preprint 2, submitted to Z. Phys. B (1975)
preprint 3, submitted to Z. Phys. B (1975)
98. M.V. Eremin, D.J. Maryakhina
Optics and Spectroscopy XXVI, 479 (1969)
99. G. Broden, S.B.M. Hagström, P.O. Hedén, C. Norris
National Bureau of Standards, 217 (1971)

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Atom- und Festkörperphysik (WE 1A) des Fachbereichs Physik der Freien Universität Berlin durchgeführt.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und ihre ständige Förderung bin ich Herrn Prof. Dr. S. Hüfner zu besonderem Dank verpflichtet.

Durch viele Vorschläge und zahlreiche Diskussionen hat Herr Dr. K. Baberschke sehr zum "Werden" dieser Dissertation beigetragen.

Allen Mitgliedern der Metallgruppe und den Mitarbeitern des Instituts, die mit dieser Arbeit Berührung hatten, danke ich für die hilfreiche Unterstützung sehr herzlich. Viele Probleme konnten in stets guter Zusammenarbeit mit Herrn Dr. U. Engel diskutiert und gelöst werden.

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des SFB 161 gefördert.

Lebenslauf

Name	Gerd Koopmann
Geboren am	16.5.1945 als Sohn des Stadtangestellten Ernst Koopmann und seiner Ehefrau Agnes, geb. Hartmann, in Jevenstedt, Schleswig-Holstein
Familienstand	verheiratet, 1 Kind
April 1952	Einschulung in die Volksschule Nortorf
April 1956	Wechsel zur Mittelschule Nortorf
Februar 1962	Abschluß der Mittelschule mit dem Zeugnis der Mittleren Reife
April 1962	Aufnahme in die Ländliche Oberschule Rendsburg (Internat)
Februar 1966	Abitur
April 1966	Beginn des Studiums an der Freien Universität Berlin (Hauptfach Physik)
Februar 1969	Vordiplom
Januar 1970	Beginn der Diplomarbeit bei Prof.Dr. S.Hüfner am IV. Physikalischen Institut mit dem Thema: " ¹⁵¹ Eu-Mössbauereffekt- und Magnetisierungs-Messungen an $\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{Al}_2$ und $\text{Eu}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Al}_2$ "
November 1971	Abschluß der Diplom-Prüfung
April 1972	Wissenschaftlicher Angestellter am IV. Physikalischen Institut und Beginn der Messungen zur vorliegenden Arbeit
Juli 1973	Wissenschaftlicher Assistent an der WE 01/A Fachbereich 20 der Freien Universität Berlin

